

N° d'ordre : 135

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE PHYSIQUE (PHYSIQUE DU SOLIDE)

PAR

Christine FIANCETTE

Licenciée ès Sciences

Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des constituants des acides nucléiques

Soutenue le 3 Avril 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. G. MESNARD

Président

R. UZAN . . .

G. ASCH . . }

Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965

THÈSE

présentée

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTEUR DE SPÉCIALITÉ (3^e CYCLE)

DE PHYSIQUE (PHYSIQUE DU SOLIDE)

PAR

Christine FIANCETTE

Licenciée ès Sciences

Contribution à l'étude des propriétés diélectriques des constituants des acides nucléiques

Soutenue le 3 Avril 1965, devant la Commission d'Examen.

MM. G. MESNARD

Président

R. UZAN . . .

G. ASCH . .

}
Examineurs

LYON

Imprimerie BOSC Frères
42, quai Gailleton, 42

1965



A MES PARENTS



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553406_0019

UNIVERSITE DE LYON
FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, MOUSSA, GAUTHIER Henri.

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA, JAFFARD,
EYRAUD Henri, DEJARDIN, VIRET.

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseurs

MM. MESNARD
BOIDIN

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
PRETTRE	Chimie industrielle
COURTY	Chimie-Physique
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie générale II
COLONGE	Chimie organique
JANIN	Physique générale
FLANDRIN	Géologie appliquée
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire théorique

MM. DREUX	Chimie organique
TEICHER	Chimie industrielle
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
MERLIN	Chimie analytique
DUFAY Maurice	Physique de l'Atmosphère
LUBET	Physiologie
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DAVID Louis	Géologie générale
CHANEL	Psychophysiologie
MAURY	Méthodes Mathématiques de la Physique
DEPRAZ	Physique nucléaire
GAUTHIER Jean	Chimie
GAUME	Physique expérimentale

Professeurs sans chaire

MM. PERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
LEGAY	Zoologie expérimentale S.P.C.N.
UZAN	Physique S.P.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
GINET	Zoologie
ASCH	Physique
MICHEL Pierre	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale
Mlle MAITROT	Physique
GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
PERNET	Mathématiques
CHERY	Physique
BERGEON	Physique C.S.U.
Mlle GAUTHERON	Chimie biologique

Maîtres de Conférences

Mme ERICSON	Physique générale
MM. MARTEL	Mécanique
MATHIEU	Mécanique des Fluides
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD Philippe	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique
DEMARCO	Géologie générale
MICHEL Georges	Biochimie
LEBRETON	Biologie végétale
DAVID Jean	Biologie animale
TOUSSET	Chimie propédeutique
FEUVRAIS	Physique Electricité

MM. PICARD Claude
SCHMITT
LAURENT
ROT
BETHOUX
Mle CALAIS
GUSAKOW
Mle THOMAS

Mathématiques
Physique M.P.C.
Chimie organique
Mathématiques
Mathématiques T.M.P.
Mathématiques C.S.U.
Physique
Chimie Minérale

Maître de Conférences adjoint

M. PIERRON

Chimie

Conseiller Administratif

M. BURNET

Secrétaire Principal Honoraire

M. ROUX

Monsieur le Professeur MESNARD a bien voulu m'accueillir dans son laboratoire et s'occuper personnellement de mon travail. Je le prie de trouver ici l'expression de ma vive gratitude.

Je suis très reconnaissante à Monsieur le Professeur UZAN et à Monsieur le Professeur ASCH d'avoir suivi mes recherches avec intérêt et d'avoir accepté de faire partie de mon jury.

Je remercie Monsieur DOLCE, Chef de Travaux, de ses judicieux conseils, ainsi que tous mes camarades de laboratoire pour leur aide sympathique, et tout particulièrement Monsieur RAYNAUD.

Enfin, j'exprime ma reconnaissance à ceux qui m'ont aidée pour l'impression de cette thèse, spécialement à Monsieur CHARLET, qui a réalisé les figures, et à Mademoiselle MARTIN.

I N T R O D U C T I O N

L'extrême importance biologique des acides nucléiques a provoqué depuis quelques années des recherches sur leurs propriétés physico-chimiques. Nous rappellerons d'abord leur composition et leur structure.

On distingue l'acide ribonucléique (ARN) et l'acide désoxyribonucléique (ADN) qui diffèrent par les bases azotées qu'ils contiennent, comme l'indique le schéma de la figure 1 donnant les produits de l'hydrolyse totale de ces acides.

Au point de vue structural, un modèle de la configuration moléculaire de l'ADN a été proposé par Watson et Crick, puis confirmé à l'aide des rayons X par Wilkins ; notons seulement que dans cette structure en double hélice, les bases sont couplées deux à deux par liaisons hydrogène , les seuls couplages possibles étant adénine-thymine et cytosine-guanine.

Les études diélectriques sont importantes pour compléter nos connaissances sur l'ADN et ses constituants. Les propriétés diélectriques de l'ADN ont été étudiées en solution tout d'abord par I.Jungner (1), puis récemment par M.Hanss, R.Viovy et C.Sadron (2) et par G.Mesnard et D.Vasilescu (3). L'étude diélectrique en phase solide(4) a permis de mettre en évidence en fonction de l'humidité, une transition liée aux changements de structure de l'ADN. Il est difficile d'interpréter les résultats obtenus avec des molécules aussi complexes que l'ADN ou l'ARN. Une étude approfondie de leurs constituants est nécessaire. Notre étude a porté sur les bases qui sont des molécules relativement simples et sur les nucléosides. Des produits apparentés ont également été étudiés.

I - LES BASES PURIQUES ET PYRIMIDIQUES

Les bases azotées des acides nucléiques dérivent de la purine et de la pyrimidine par substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène par des fonctions hydroxyle ou amine ou des radicaux méthyle. Les schémas des figures 2 et 3 donnent les formules des bases pyrimidiques : cytosine, thymine, uracile, et des bases puriques : adénine, guanine.

Nous étudierons aussi deux autres bases puriques, n'entrant pas dans la composition des acides nucléiques, mais dont la structure est voisine : la xanthine et l'hypoxanthine. Ce sont les produits de désamination de l'adénine et de la guanine.

Nous étudierons d'autre part la vitamine B₁ ou thiamine. Sa formule se rattache en effet à celle de la 5-hydroxy-méthyl cytosine, base dérivée de la cytosine, que l'on trouve quelquefois dans l'ADN.

Les bases puriques et pyrimidiques peuvent exister sous deux formes tautomères : forme lactame avec le groupement $\text{H} - \text{N} - \text{C} = \text{O}$ et forme lactime avec le groupement $\text{O} - \text{H}$ $\text{N} - \text{C} =$. On peut avoir aussi des formes amines et imines. Nous n'avons représenté qu'une de ces formes dans les formules développées.

2 - LES NUCLEOSIDES

Les nucléosides sont des produits résultant d'une dégradation partielle des acides nucléiques. Ils sont constitués d'une base et d'un sucre ; on les classe en deux groupes selon le sucre qu'ils contiennent. Les figures 4 et 5 donnent les formules développées des nucléosides du désoxyribose : désoxyadénosine, désoxyguanosine, désoxycytidine, thymidine, désoxyuridine ; et des nucléosides du ribose : adénosine, guanosine, cytidine, uridine.

PRODUITS DE L'HYDROLYSE DES DEUX TYPES D'ACIDES NUCLEIQUES

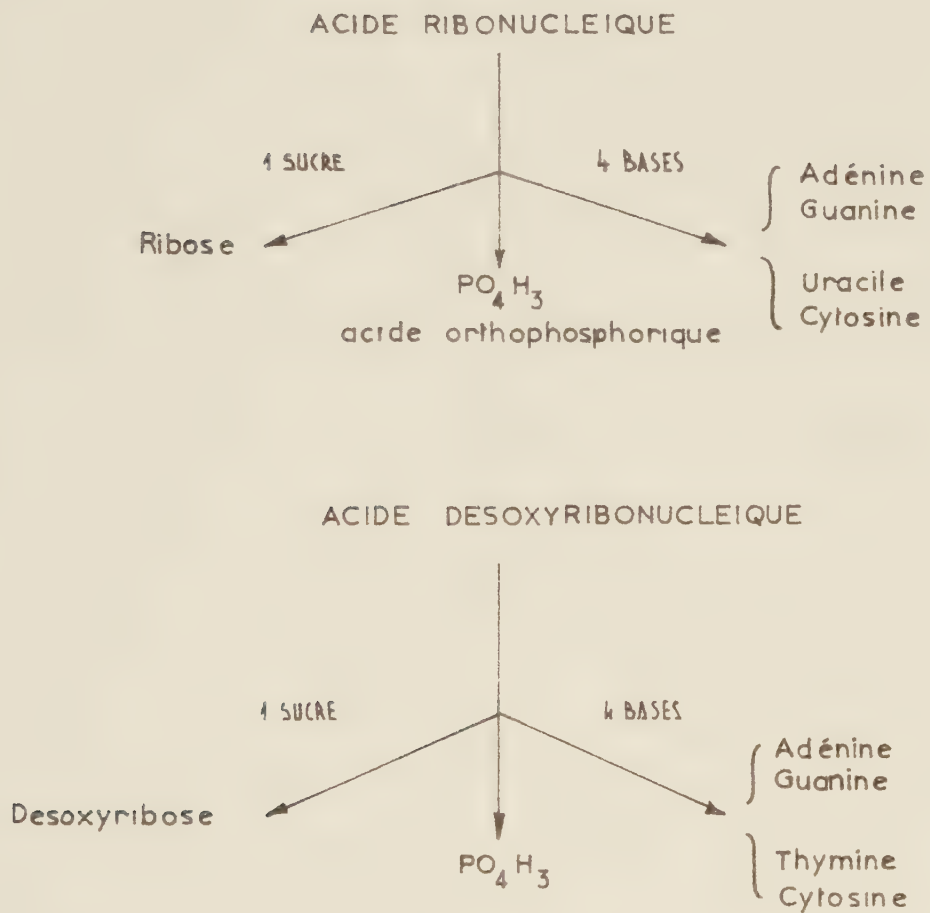
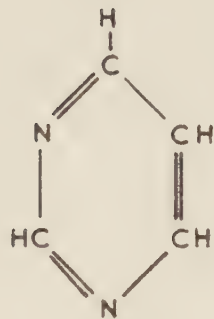
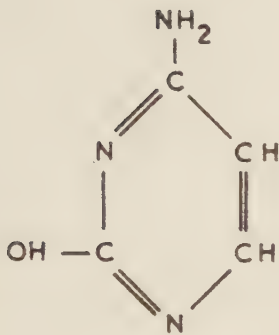


figure 1

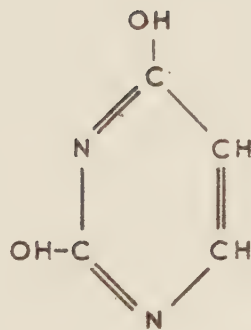
BASES PYRIMIDIQUES



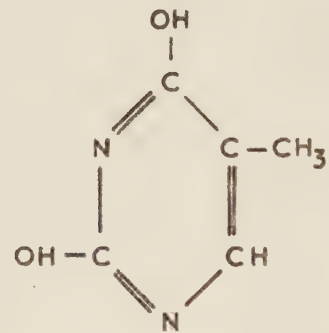
PYRIMIDINE



CYTOSINE



URACILE



THYMINE

THIAMINE

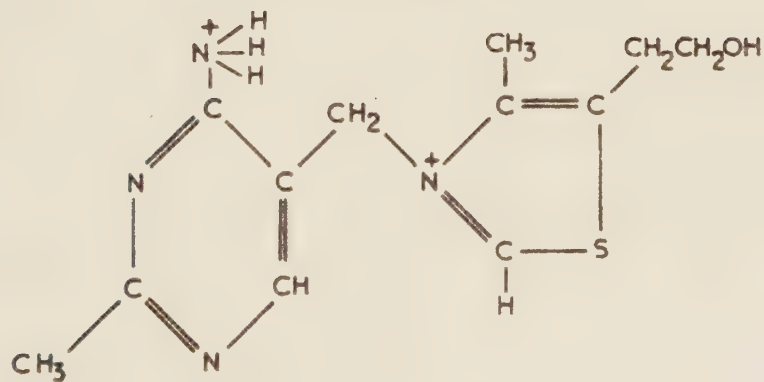
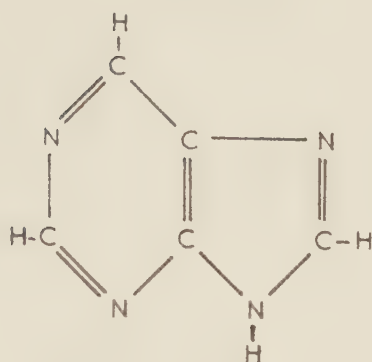
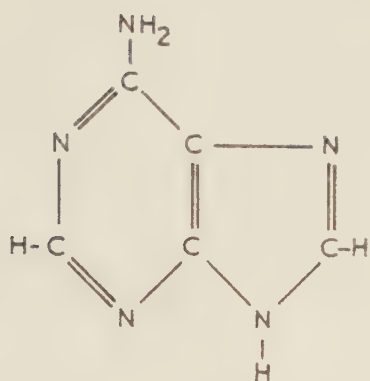


figure 2

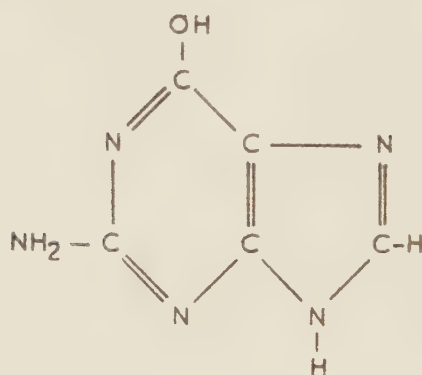
BASES PURIQUES



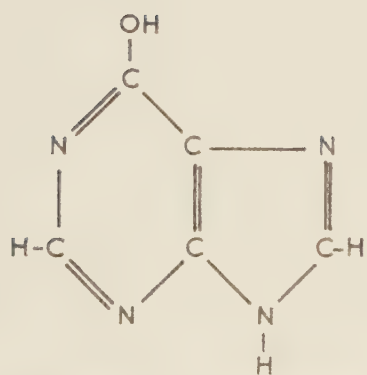
PURINE



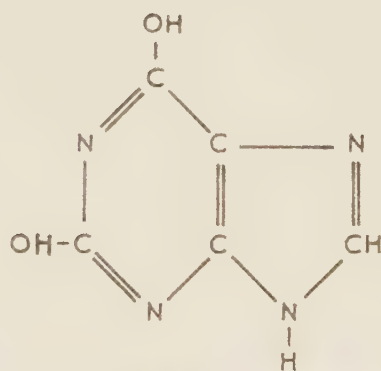
ADENINE



GUANINE



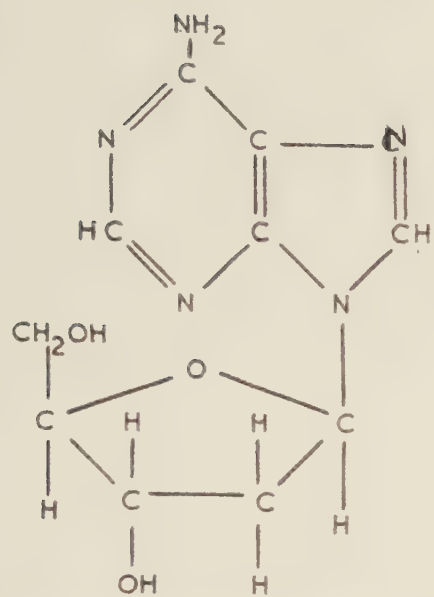
HYPOXANTHINE



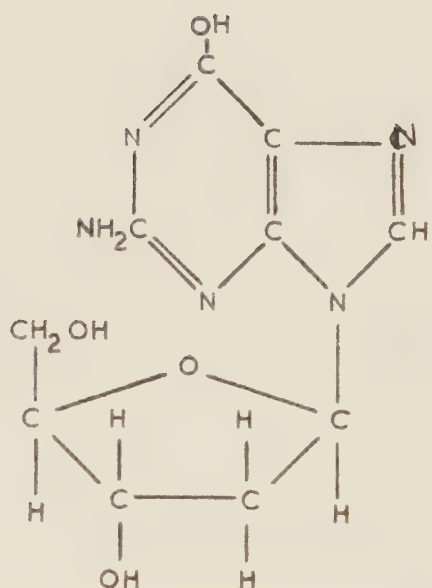
XANTHINE

figure 3

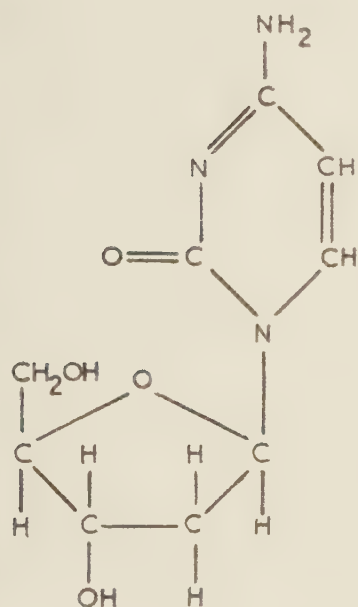
NUCLEOSIDES DU DESOXYRIBOSE



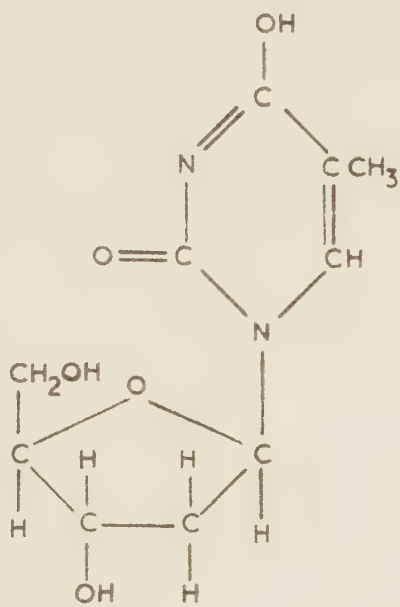
DESOXYADENOSINE



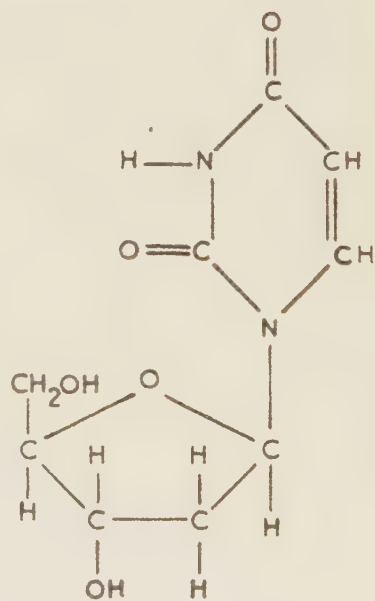
DESOXYGUANOSINE



DESOXYCYTIDINE

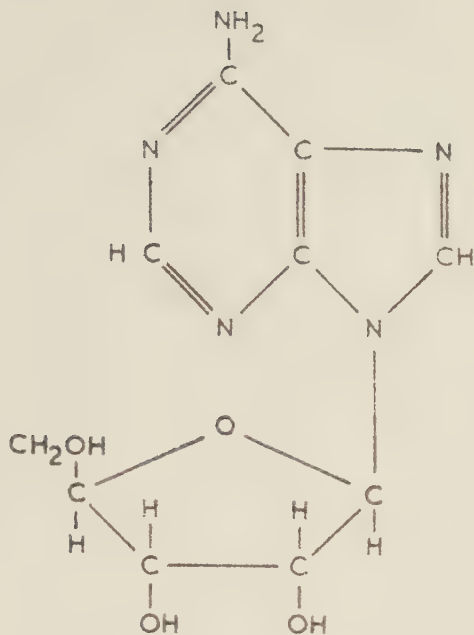


THYMIDINE

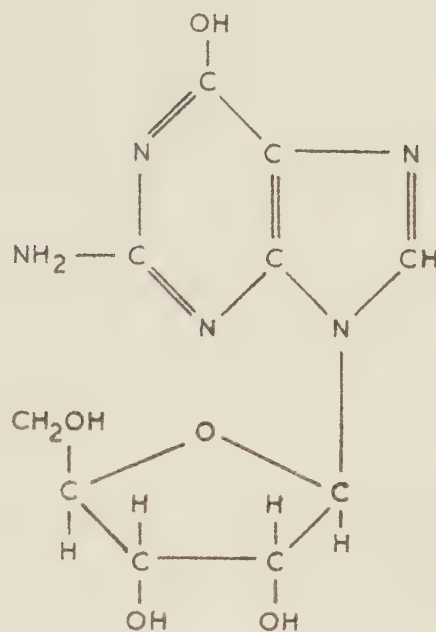


DESOXYURIDINE

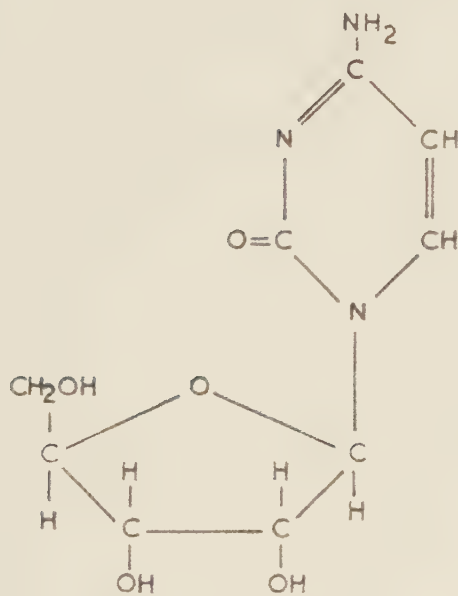
NUCLEOSIDES DU RIBOSE



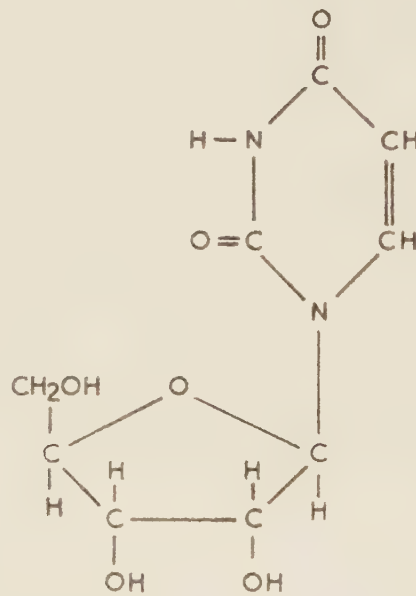
ADENOSINE



GUANOSINE



CYTIDINE



URIDINE

Les substances que nous avons étudiées sont solides à la température ambiante. Elles se présentent sous la forme de poudres cristallines que nous avons étudiées à l'état de pastilles obtenues par compression des poudres. L'obtention de monocristaux de taille convenable paraît difficile.

Ces substances sont des isolants. Les études de semi-conduction effectuées par G.Mesnard et D.Vasilescu (5) ont donné pour des produits secs des résistivités très élevées (de l'ordre de $10^{15} \text{ ohm} \cdot \text{cm}$ à 400°K). Des indications théoriques sur les moments dipolaires des bases ont été fournies par A.Pullman (6). Expérimentalement, l'étude diélectrique des bases en solution est rendue délicate par le fait qu'elles sont insolubles dans la plupart des solvants organiques usuels et très peu solubles dans l'eau. Une étude est possible en solution acide ou basique, mais les mesures et l'interprétation des résultats seraient difficiles. Leur comportement dans un solvant non polaire est de toutes façons prévisible. Par contre, nous présentons quelques résultats intéressants obtenus avec certaines solutions aqueuses. Ce sera la deuxième partie de cet exposé.

L'essentiel de notre travail a porté sur les solides. Les dipôles sont très vraisemblablement bloqués pour la plus grande part. Nous avons cependant cherché, par une étude de la constante diélectrique en fonction de la température et de la fréquence, à mettre en évidence des phénomènes de relaxation éventuels ou tout du moins des anomalies diélectriques liées à des phénomènes d'orientation. Il faut signaler que la structure cristalline de ces corps n'est pas encore connue, à l'exception de l'uracile (7) et de la cytidine (8).

PREMIERE PARTIE

E T U D E D E P O U D R E S C O M P R I M E E S

CHAPITRE I

G E N E R A L I T E S S U R L E S M E S U R E S

I - MESURE DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE EN BASSE FREQUENCE

- a) Appareillage
- b) Technique des mesures
- c) Précision

II - METHODES APPLIQUEES EN HYPERFREQUENCES POUR LA DETERMINATION DE LA CONSTANCE DIELECTRIQUE

- Introduction des paramètres
- Choix d'une méthode

I - MESURE DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE EN BASSE FREQUENCE

Nous définirons la constante diélectrique relative d'une substance par le rapport de la capacité C_d d'un condensateur rempli de diélectrique, à la capacité C_o du même condensateur dans le vide :

$$\epsilon_r = \frac{C_d}{C_o}$$

En basse fréquence, la mesure de la constante diélectrique est ramenée à une mesure de capacité.

a) Appareillage

Nous avons utilisé le pont d'impédances General Radio, type 1608 A à affichage direct. Dans les conditions de nos mesures, nous déterminons une capacité série C_s . Au cours du réglage, la valeur de la capacité est affichée par bonds de 0,1 pF ; on peut déterminer une capacité à 0,02 pF près. La quantité $\tan \delta = D$ qui caractérise les pertes de l'échantillon est lue directement à 1 KHz. A une fréquence f , différente de 1 KHz, la relation entre la valeur réelle D_r et la valeur affichée D_{af} est :

$$D_r = D_{af} \times f$$

f étant exprimée en KHz.

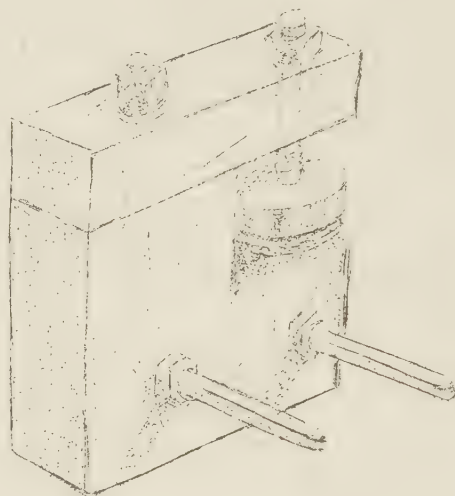
La capacité parallèle, qui seule nous intéresse pour la détermination de ϵ_r , se déduit de la capacité série par la relation :

$$C_p = \frac{C_s}{1 + D^2}$$

Le pont de mesures est alimenté par un générateur externe audio-fréquence et le signal de sortie, après amplification sélective, est examiné à l'aide d'un oscilloscope.

Les poudres à étudier sont comprimées dans une matrice cylindrique sous forme de pastilles de 12mm de diamètre. Leur épaisseur varie de 0,6 à 2mm selon la quantité de produit utilisée et la pression appliquée (de 100 à 250 Kg/cm²).

Pour la mesure, les pastilles sont placées dans la cellule représentée ci-contre. Le plateau inférieur du condensateur plan est fixe, maintenu dans une plaque de plexiglass. Le second plateau se déplace parallèlement au premier. Les deux électrodes sont reliées à deux fiches dont l'écartement correspond à la prise d'entrée du pont. Les deux plateaux ont exactement le diamètre des échantillons étudiés ($\varnothing = 12\text{mm}$).



La cellule de mesure est placée dans une enceinte où l'on maintient un vide dynamique de l'ordre de 10^{-2}mm de mercure grâce à une pompe à palettes. L'eau est piégée dans l'installation par de l'anhydride phosphorique et de l'azote liquide. On considère que les échantillons sont secs après un certain temps de pompage. L'expérience montre que, dans la plupart des cas, après une heure de pompage, $\text{tg}\delta$ atteint une valeur minimum stable.

b) Technique des mesures

Pour éliminer les capacités parasites -capacité d'entrée du pont, capacité propre de la cellule- nous utilisons une méthode de différences.

Un premier équilibre du pont donne la valeur de C_v , capacité à vide du condensateur dont les plateaux sont distants de e , épaisseur de l'échantillon étudié. On a la relation suivante entre C_v et la capacité parasite :

$$C_v = \frac{\epsilon_0 S}{e} + C_{\text{parasite}}$$

S étant la surface des plateaux.

Une seconde mesure détermine C_d , capacité obtenue quand l'échantillon diélectrique est placé entre les plateaux du condensateur. Nous

admettons que ceci introduit une légère erreur due aux effets des bords des plateaux.

$$C_d = \frac{\epsilon S}{e} + C_{\text{parasite}}$$

De ces deux relations, on déduit la permittivité relative de la substance étudiée :

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = 1 + \frac{e}{\epsilon_0 S} (C_d - C_v)$$

Numériquement le calcul de ϵ_r est très simplifié avec un diamètre d'échantillons de 12mm. Si e est exprimé en mm et les capacités en pF, on a :

$$\epsilon_r = 1 + e(C_d - C_v)$$

c) P r é c i s i o n

Les pertes mesurées sous vide à 1 KHz sont telles, quelle que soit la substance considérée, que D est toujours inférieur à 0,01. C'est pourquoi il n'y a pas lieu de faire de distinction entre capacités "série" et "parallèle" :

$$C_p = \frac{C_s}{1 + D^2} \approx C_s$$

L'épaisseur des échantillons est mesurée à 1/100 mm près, soit une erreur relative sur la valeur de $(\epsilon_r - 1)$ de l'ordre de 1 p.100.

Nous commettons une erreur plus importante dans la détermination de la variation de capacité. Les plateaux de la cellule ne sont pas parfaitement parallèles en l'absence de diélectrique et la mesure de C_v est plus imprécise que celle de C_d . Enfin on est limité par la sensibilité du pont ; la variation de capacité mesurée étant de l'ordre de 2 à 7 pF, il eut été intéressant de lire avec certitude le 1/100 pF.

La valeur absolue de ϵ_r est déterminée par cette méthode avec une incertitude relative maximale de 5 p.100. Avec ce pont de mesures

on n'obtient pour les pertes qu'un ordre de grandeur ; D est de l'ordre de 0,001.

II - METHODES APPLIQUEES EN HYPERFREQUENCES POUR LA DETERMINATION DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE

I n t r o d u c t i o n d e s p a r a m e t r e s

Dans un champ alternatif haute fréquence, on définit la constante diélectrique complexe d'une substance par $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$. La substance est ainsi caractérisée par deux grandeurs : sa permittivité ou constante diélectrique relative $\epsilon'_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$ et la tangente de l'angle de pertes $\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$.

Quand la fréquence augmente au-dessus de 100 MHz, on ne peut plus considérer des capacités localisées pour déterminer ϵ'_r . Cependant en ondes décimétriques, on peut dans certains cas particuliers se ramener à un problème de capacité localisée, comme le montre la méthode exposée plus loin (ch.2), pour la longueur d'onde $\lambda = 40$ cm.

En hyperfréquences, la longueur d'onde est comparable aux dimensions de l'échantillon et les méthodes utilisées pour déterminer la constante diélectrique se ramènent à l'étude de la propagation des ondes électromagnétiques dans la substance. Dans la suite nous n'étudierons que des ondes "guidées", soit entre deux conducteurs coaxiaux (mode TEM $\lambda_c \infty$), soit dans un guide rectangulaire fonctionnant dans le mode H_{01} de longueur d'onde de coupure λ_c .

La propagation de l'énergie électromagnétique dans un milieu est liée simplement à sa permittivité et à sa perméabilité par les équations de Maxwell. Si γ est la constante de propagation :

$$\gamma^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 - \omega^2 \mu \epsilon^*$$

Pour des échantillons non magnétiques $\mu = \mu_0$, il suffit de déterminer γ ou des grandeurs liées à γ pour obtenir ϵ^* .

C h o i x d ' u n e m é t h o d e

De nombreuses méthodes ont été proposées pour déterminer ϵ^* . En général, on introduit un échantillon de forme convenable dans une région du guide et l'on mesure, soit une impédance localisée, soit un déphasage et une constante d'atténuation, grandeurs liées à ϵ^* . Les méthodes de "cavités résonnantes", où l'insertion de l'échantillon dans une cavité entraîne une variation de la fréquence de résonance, permettent, dans certains cas, de déterminer ϵ^* avec une excellente précision.

Le choix de la méthode est lié à diverses considérations. Il dépend essentiellement des grandeurs de ϵ'_r et ϵ''_r , du rapport de la longueur de l'échantillon à la longueur d'onde de travail et évidemment de la précision recherchée. De plus, l'appareillage peut être différent suivant que l'on fait une étude à fréquence fixe en fonction d'un paramètre, la température par exemple, ou que l'on veut déterminer l'évolution de ϵ^* quand la fréquence varie.

Notre étude porte sur des poudres comprimées sous forme de pastilles dont la constante diélectrique et les pertes sont faibles ; ceci permet une première sélection des méthodes susceptibles d'être utilisées. De plus, nous ne disposions que de faibles quantités des diverses substances ; les échantillons, quelle que soit leur forme, ont une épaisseur maximale de 2mm. Ceci entraîne une seconde sélection parmi les méthodes possibles. Ainsi la méthode classique de Von Hippel, dans laquelle on introduit la substance dans un guide court-circuité, nécessite une longueur d'échantillon voisine de $\frac{\lambda}{4 \sqrt{\epsilon'_r}}$ pour obtenir une bonne précision. Si nous l'appliquions par exemple à $\lambda = 40\text{cm}$, elle nécessiterait des longueurs d'échantillons d'environ 6cm. En revanche, cette méthode est facile à employer en micro-ondes pour une longueur d'onde de l'ordre de 8mm (ch.4).

A 10.000 MHz, nous disposions pour une même forme d'échantillon de deux méthodes : la méthode du bâtonnet de Le Bot (9), méthode

d'ondes stationnaires, et la méthode de la cavité résonnante. Cette dernière nous a semblé plus simple et nous l'avons mise en oeuvre avec une cavité rectangulaire (ch.3).

CHAPITRE II

M E S U R E S A L ' A D M I T T A N C E M E T R E

I - PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE

- 1) Méthode
- 2) Corrections

II - L'ADMITTANCEMETRE

- 1) Schéma de principe
- 2) Equation d'équilibre du pont
- 3) Correction de longueur de ligne

III - L'APPAREILLAGE

- 1) L'oscillateur
- 2) La détection
- 3) La cellule

IV - TECHNIQUES DE MESURES - PRECISION

- 1) Réglages préliminaires
- 2) Cycle de température
- 3) Précision

I - PRINCIPE DE LA METHODE UTILISEE

Les poudres sont agglomérées sous forme de pastilles de 6mm dans une matrice cylindrique, sous des pressions de l'ordre de 50Kg/cm². L'épaisseur des pastilles était variable, selon le produit utilisé, de 0,6 à 1,8 mm.

1 - M é t h o d e

On place l'échantillon en série avec le conducteur central d'une ligne coaxiale court-circuitée, le court-circuit se produisant exactement derrière la pastille. En supposant :

$$r \ll \lambda \quad \text{et} \quad d \ll \lambda$$

r et d étant respectivement le rayon et l'épaisseur de la pastille, on peut considérer, avec Von Hippel (10) et Fousek (11), que le circuit formé est un circuit à constantes groupées.

S'il on néglige la déformation du champ électrique vers l'extrémité de la ligne, l'admittance introduite par l'échantillon est :

$$Y_e = j\omega C^*$$

La capacité équivalente de ce circuit, sans échantillon, est celle d'un condensateur à air, de même surface S et de même épaisseur e que l'échantillon :

$$C_o = \frac{\epsilon_o S}{e}$$

Par définition :

$$Y_e = j\omega \frac{\epsilon_r^*}{\epsilon_o} C_o$$

La constante diélectrique complexe relative s'exprime alors, comme en basse fréquence, par un rapport de capacités :

$$\epsilon_r^* = \frac{C^*}{C_o}$$

Soit :

$$Y_e = G + jB = j\omega(\epsilon_r' - j\epsilon_r'')C_0 \quad (1)$$

Ainsi ϵ_r' et ϵ_r'' sont liés simplement à la conductance et à la susceptance de l'échantillon :

$$\epsilon_r' = \frac{B}{\omega C_0} \quad \text{tg } \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'} = \frac{G}{B}$$

- Remarque -

Ruppersberg (12) a développé le calcul de l'admittance de l'échantillon dans le cas où le rayon r du conducteur central est relativement élevé. La relation (1) se transforme en :

$$Y_e = j\omega C_0 \epsilon_r^* \left[\frac{1 - \frac{\epsilon_r^*}{2} \left(\frac{\pi r}{\lambda} \right)^2}{1 - \epsilon_r^* \left(\frac{\pi r}{\lambda} \right)^2} \right]$$

Dans nos essais, le facteur correctif est négligeable car le rapport $\frac{r}{\lambda}$ est inférieur à 0,01. Nous avons donc utilisé les formules simplifiées.

2 - Corrections

Nous avons supposé que l'échantillon couvrait exactement la section du conducteur central et nous avons négligé l'effet de bord.

Correction de surface

Le diamètre du conducteur intérieur des lignes coaxiales General Radio utilisées est 6,20 mm et la pastille ne le recouvre pas complètement. Une capacité parasite est en parallèle avec la capacité propre de l'échantillon :

$$Y_{\text{par}} = j\omega \frac{\epsilon_0}{e} (S_i - S)$$

S_i et S étant respectivement les surfaces du conducteur intérieur et de la pastille.

L'admittance totale Y_T , accessible à l'expérience, est :

$$Y_T = G_T + jB_T$$

$$Y_T = j\omega C_0 (\epsilon'_r - j\epsilon''_r) + j\omega C_0 \left(\frac{S_i}{S} - 1 \right)$$

d'où :

$$\epsilon'_r = \frac{B_T}{\omega C_0} - \left(\frac{S_i}{S} - 1 \right) \quad \text{et} \quad \epsilon''_r = \frac{G_T}{\omega C_0}$$

Numériquement cette correction revient, dans le cas où l'on emploie des lignes G.R. (diam. 6,2 mm) et des pastilles de 6mm de diamètre, à retrancher 0,07 de $\frac{B_T}{\omega C_0}$.

Effet de bord

Au voisinage de l'échantillon, le champ électrique est déformé. Lueg et Ruppensberg (13) ont montré, qu'avec les hypothèses précédentes ($r \ll \lambda$ et $d \ll \lambda$), il est possible de remplacer une partie non homogène de la ligne par une susceptance $j\omega C_k$ en parallèle avec la susceptance cherchée. Fousek a montré empiriquement que la capacité C_k était sensiblement égale à 0,2 C_0 pour des épaisseurs inférieures à 2mm.



L'admittance introduite par l'échantillon peut être déterminée en étudiant le système d'ondes stationnaires produit dans la ligne coaxiale. Nous avons mis en oeuvre une méthode plus directe grâce à l'admittancemètre General Radio type 1602 B.

II - L'ADMITTANCEMETRE

1 - Schéma de principe

Un générateur alimente trois lignes coaxiales se rejoignant en un point commun A (figure 6) :

- L'une est terminée par une conductance étalon G_s

égale à l'admittance caractéristique de la ligne (20 millimhos).

- Un second tronçon ramène en A une susceptance pure $jB_s = + j$ 20 millimhos. Cette admittance est réalisée, dans notre gamme de travail (450 - 1000 MHz), avec une ligne coaxiale court-circuitée de longueur $l = \frac{3\lambda}{8}$. En effet, l'admittance ramenée par un court-circuit à une distance l est :

$$Y(l) = - j \cotg \beta l . Y_C$$

Y_C étant l'admittance caractéristique de la ligne et β la constante de propagation ($\beta = \frac{2\pi}{\lambda}$). On a ici :

$$Y(l) = + j$$
 20 millimhos

- Sur la troisième ligne est connectée l'admittance inconnue $Y_X = G_X + jB_X$.

Trois boucles couplées au champ magnétique dans chaque ligne recueillent des tensions proportionnelles aux courants traversant les tronçons. On peut faire varier le couplage de chacune des boucles par rotation. Ces trois boucles alimentent en parallèle une ligne conduisant au circuit de détection. Le pont sera équilibré quand la somme des tensions apparaissant dans les boucles sera nulle.

2 - Equation d'équilibre du pont

Les courants traversant les tronçons dépendent seulement des admittances d'entrée puisque la tension d'entrée du pont V_e est constante. Les courants détectés sont :

$$i_G = V_e . G_s$$

$$i_B = jV_e . B_s$$

$$i_x = V_e . Y_x = V_e (G_x + jB_x)$$

G_s , B_s , et Y_x étant les admittances ramenées au centre des boucles de couplage.

La tension induite dans la boucle de conductance est :

$$V_G = k M_G i_G = K M_G G_s ,$$

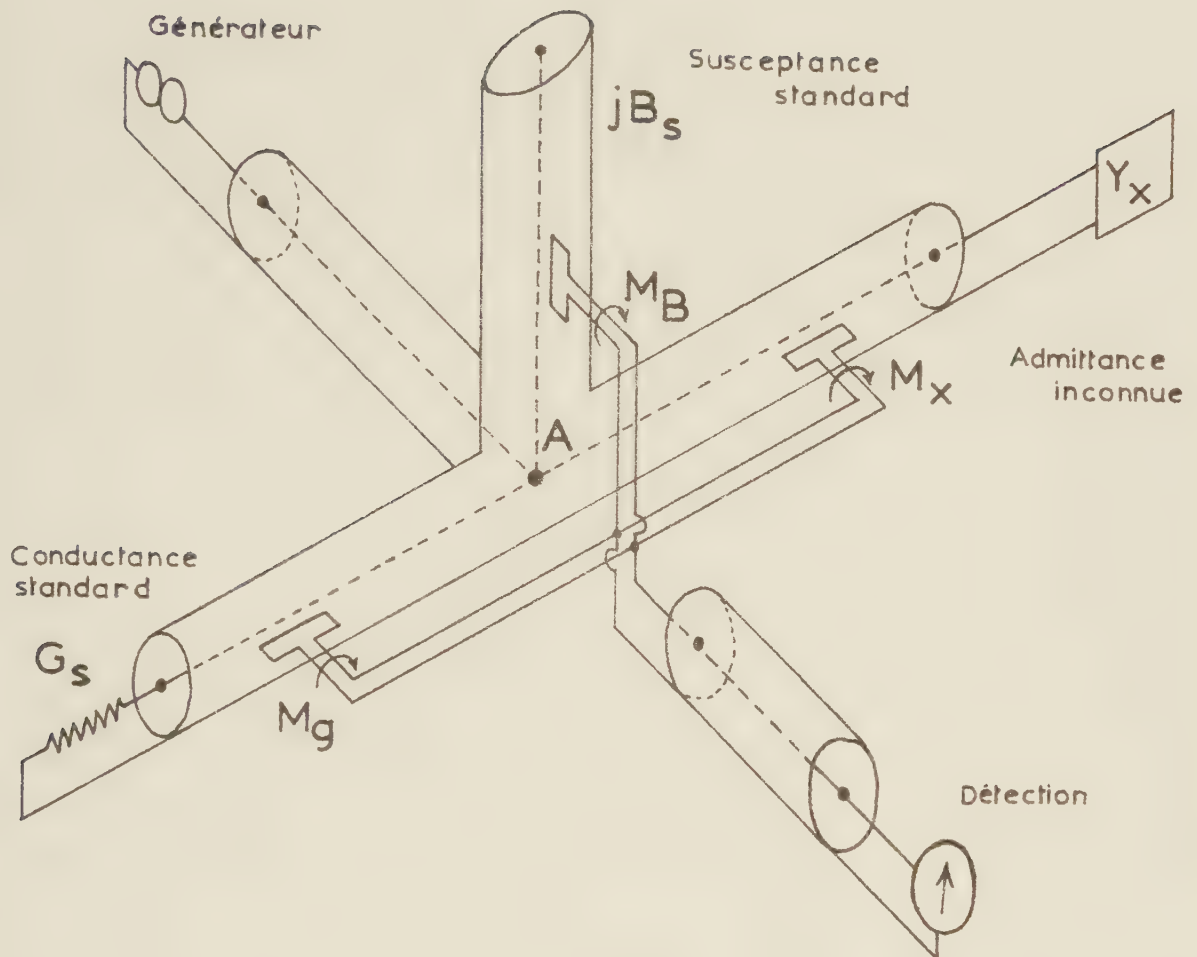


Figure 6

schéma de principe de l'admittancemètre

M_G étant le coefficient d'induction mutuelle entre la ligne de conductance étalon et la boucle de conductance. De même, dans les deux autres boucles, les tensions induites sont :

$$V_B = j K M_B B_s$$

$$V_x = K M_x (G_x + j B_x)$$

M_B et M_x étant les coefficients d'induction mutuelle respectivement entre lignes et boucles de susceptance et d'admittance inconnues.

A l'équilibre, la somme des trois tensions doit être nulle :

$$M_G G_s + j M_B B_s + M_x G_x + j M_x B_x = 0$$

En séparant les parties réelle et imaginaire, les composantes de l'admittance inconnue sont :

$$G_x = - \frac{M_G}{M_x} G_s \qquad B_x = - \frac{M_B}{M_x} B_s$$

Puisque G_s et B_s sont constants, l'échelle liée au bras de commande M_G est graduée en termes de conductance G_x et l'échelle liée au bras de susceptance M_B en susceptance B_x . Ce dernier bras peut subir une rotation de 180° ; sur un arc de 90° , il mesure des susceptances positives, sur l'autre des susceptances négatives. M_x , troisième bras de commande de l'admittancemètre, donne un facteur de multiplication s'appliquant aux deux cadrans de conductance et de susceptance.

3 - Correction de longueur de ligne

Y_x est l'admittance inconnue ramenée en A, et non l'admittance inconnue elle-même, qui est placée à l'extrémité d'une ligne de par la construction du pont.

Pour éliminer les corrections de longueur de ligne, on utilise une ligne ajustable à impédance constante. L'admittancemètre indiquera l'admittance réelle, placée en bout de ligne, si la longueur séparant A

de l'admittance à mesurer est un multiple entier de demi-longueurs d'onde. Pour cela, nous terminons la ligne par un circuit ouvert, les manettes du pont d'admittance étant placées de façon à observer un équilibre pour une admittance de circuit ouvert, soit $0 + j 0$. On modifie la longueur de ligne jusqu'à ce que l'on observe effectivement un zéro d'amplitude. Dans cette position, on bloque la ligne ajustable qui restera ainsi pendant toute la mesure.

III - APPAREILLAGE

Le schéma de la figure 7 représente l'ensemble de l'appareillage.

1 - L'oscillateur

C'est un oscillateur Férisol type OS 201 couvrant la plage de fréquences 250 - 900 MHz. Le couplage à la borne de sortie UHF est assuré par une boucle non adaptée. Un atténuateur à piston, non étalonné, permet de faire varier la puissance de sortie.

Nous avons étudié l'influence du couplage de l'oscillateur avec la ligne sur la fréquence. A la fréquence de travail choisie, 740 MHz, celle-ci ne varie pas avec la puissance de sortie quand cette dernière croît de 20 à 100 mW. Nous avons toujours opéré dans cette gamme, suffisamment près de l'atténuation maximum de façon à assurer un couplage lâche avec la ligne.

Les circuits d'alimentation de l'oscillateur ne sont pas incorporés à l'appareil. Nous avons utilisé l'alimentation stabilisée Férisol SCF 200 prévue à cet effet. Elle fournit, outre les tensions d'alimentation nécessaires à l'oscillateur, une modulation d'amplitude par tout ou rien en signaux carrés à 1.000 Hz.

L'oscillateur dérive légèrement et son étalonnage en fréquence n'est pas suffisamment précis pour des mesures à l'admittancemètre. Nous avons ainsi été amenés à introduire une dérivation à la sortie de

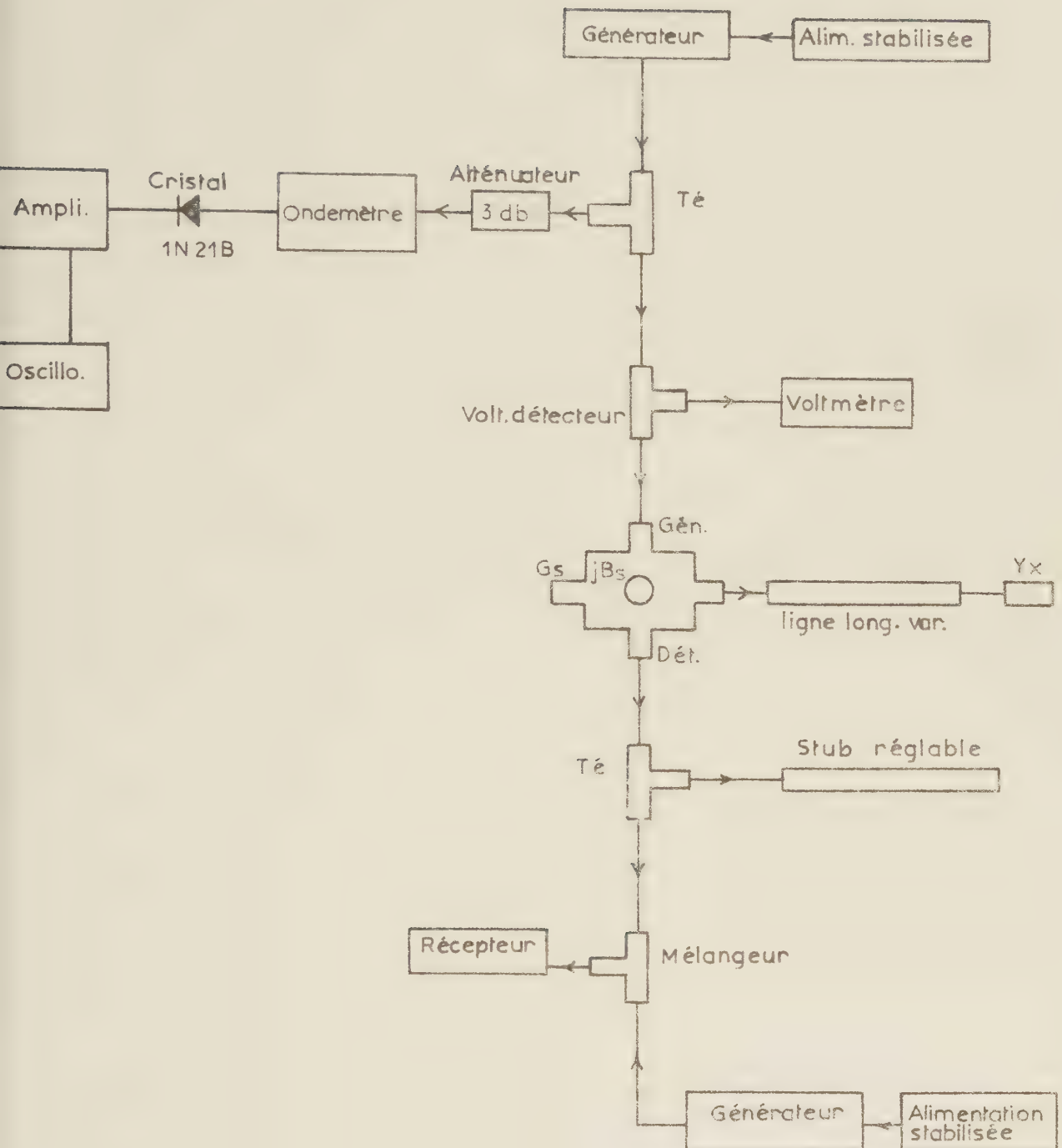


Figure 7
schéma de l'appareillage

l'oscillateur pour placer un ondemètre. Il s'agit d'un ondemètre à absorption accordé sur 2960 MHz. Le signal de sortie de l'oscillateur contient assez d'harmonique 4 pour permettre une détection précise de la fréquence utilisée 740 MHz.

Pour ne pas perturber le circuit d'entrée de l'admittancemètre en dérivant une trop grande partie de la puissance disponible, un atténuateur a été inséré entre le té G.R. et l'ondemètre. Nous avons constaté qu'une atténuation de 3 db était suffisante. La détection à la sortie de l'ondemètre est faite par un cristal 1N21B placé en série dans un élément coaxial spécial. Le signal détecté est amplifié et étudié sur un oscilloscope.

Ainsi avant chaque mesure, nous ramenons la fréquence de l'oscillateur à sa valeur initiale.

2) La détection

On pourrait faire la mesure en continu et placer directement à la sortie de l'admittancemètre un microvoltmètre ou un galvanomètre sensible. On a préféré faire les mesures en alternatif à une fréquence intermédiaire, car le bruit de fond est moins important, d'où une meilleure sensibilité.

Pour étudier la tension de déséquilibre du pont, à la fréquence f_s du signal, on l'hétérodyne avec une tension de fréquence f_{loc} fournie par un second oscillateur. Il en résulte, par changement de fréquence dans un détecteur à cristal, une tension de fréquence plus basse qui est ensuite amplifiée dans un récepteur. L'amplitude de cette dernière tension est proportionnelle au signal de déséquilibre du pont en détection quadratique.

- L'oscillateur local est un oscillateur Férisol type OS 101 (gamme 70 - 500 MHz). Il fonctionne d'une manière analogue à l'oscillateur principal, mais le signal de sortie n'est pas modulé en amplitude. Il importe, comme nous travaillons avec l'harmonique 2, de choisir

convenablement la fréquence de l'oscillateur local. La fréquence intermédiaire étant de 30 MHz,

$$f_{loc} = \frac{f_s \pm 30}{2}, \text{ on a pris } f_{loc} = 355 \text{ MHz.}$$

- Le mélangeur utilisé est du type 874 M.R. General Radio. La tension de sortie de l'oscillateur local est appliquée à un cristal redresseur 1N21B à travers une résistance de 250 ohms, tandis que le signal à détecter est appliqué directement à la diode. Grâce à la résistance de 250 ohms, l'impédance présentée au signal sera toujours raisonnablement élevée.

Il faut régler la tension de sortie de l'oscillateur local pour être dans la zone de détection quadratique du cristal. Le courant mesuré avec un milliampèremètre continu doit être compris entre 0,2 et 5 mA quand la source est connectée. Entre l'admittancemètre et le mélangeur, nous avons disposé un stub en parallèle qui modifie l'impédance ramenée sur le cristal.

La tension V appliquée au cristal est de la forme :

$$V = V_1 \sin \omega t + V_2 \sin \omega' t$$

et l'on a :

$$i = aV^2 = aV_1^2 \left(\frac{1 + \cos 2\omega t}{2} \right) + aV_2^2 \left(\frac{1 + \cos 2\omega' t}{2} \right) + aV_1 V_2 [\cos(\omega - \omega')t - \cos(\omega + \omega')t]$$

Un filtre passe-bas à 40 MHz ne laisse passer que la composante en $(\omega - \omega')$ à 30 MHz.

- Le récepteur est l'amplificateur moyenne fréquence General Radio type 1216 A. On l'a utilisé comme détecteur de zéro. La fréquence intermédiaire à 30 MHz est modulée en signaux carrés à 1.000 Hz. Le récepteur démodule le signal et l'amplifie ; sa sensibilité est de l'ordre de 2 μ V. Au récepteur, est incorporé un milliampèremètre permettant la lecture du courant mélangeur.

3) La cellule

Avec la méthode de mesure employée, il faut tenir compte dans la construction de la cellule de deux points essentiels.

- Afin d'éviter toute correction de longueur de ligne, nous réglons à $k \frac{\lambda}{2}$ la longueur de ligne depuis le centre de l'admittance-mètre jusqu'au point où doit être placée l'admittance inconnue. Il faut qu'une fois la pastille en place, elle soit effectivement à $k \frac{\lambda}{2}$ du centre du pont. Le réglage de longueur est fait grâce à un circuit ouvert G.R. WO3 ; le plan de court-circuit de la cellule doit être le même que celui du court-circuit G.R. WN3 correspondant au circuit ouvert de réglage.

- Les pastilles ayant des épaisseurs variables, il faut remplacer le conducteur central de la ligne par un piston.

La cellule (figure 8) a été fabriquée à partir des éléments du circuit ouvert WO3 G.R. Le court-circuit est réalisé par un piston ajusté à l'intérieur de la ligne coaxiale. Le plan de référence étant repéré, le piston est bloqué dans cette position par une bague extérieure. Dans le conducteur central coulisce un piston de 4,5 mm de diamètre supportant un plateau de 0,4 mm d'épaisseur et de même diamètre que le conducteur central. Ce petit piston est rappelé par un ressort à l'intérieur du conducteur central ; sa course correspond à l'épaisseur maximale des pastilles, soit 1,8 mm.

- Etude électrique de la cellule

La cellule a été étudiée par comparaison au court-circuit WN3 considéré comme parfait. Elle présente une impédance selfique faible (1,25 ohm). La discontinuité du conducteur central, au niveau du petit piston, contribue en partie à cette impédance. A diamètre extérieur égal, le fait de réduire le diamètre du conducteur intérieur d'une ligne coaxiale, diminue la capacité et augmente la self par unité de longueur. On vérifie d'ailleurs que si l'on diminue la longueur de cette discontinuité, la self diminue. L'impédance de la cellule en fonctionnement dépendra de l'épaisseur de l'échantillon étudié. De plus, il semble que le contact par frottement des deux conducteurs dans le plan de court-circuit ait aussi un caractère selfique.

IV - TECHNIQUE DE MESURES - PRECISION

1) Réglages préliminaires

- La fréquence de travail étant fixée, nous avons recherché la position de l'atténuateur du générateur qui rende l'oscillateur indépendant de l'équilibre de l'admittancemètre. Pour le couplage ainsi trouvé, la tension lue grâce à un voltmètre détecteur G.R. du type 874 V.Q. placé juste à l'entrée de l'admittancemètre, est de l'ordre de 1,5 volt continu. Nous avons vérifié que quand on fait croître le couplage de l'oscillateur du minimum au maximum, la variation de tension lue sur le voltmètre est la même avec et sans la dérivation "onde-mètre".

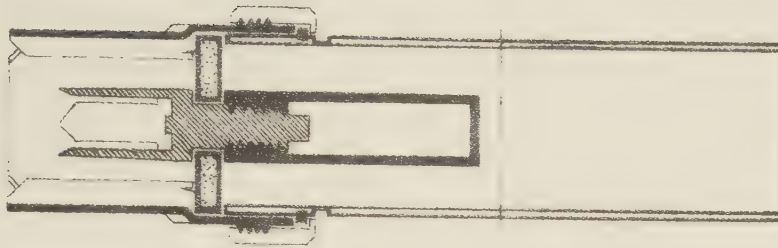
- Le réglage de la tension de sortie de l'oscillateur local s'effectue en fonction de la valeur imposée au courant mélangeur. Pour l'ensemble des mesures faites, ce courant était de l'ordre de 2 mA.

Comme nous opérons à fréquence fixe, avec la température pour paramètre, les réglages précédents ont été effectués une fois pour toutes et étaient simplement contrôlés avant chaque expérience.

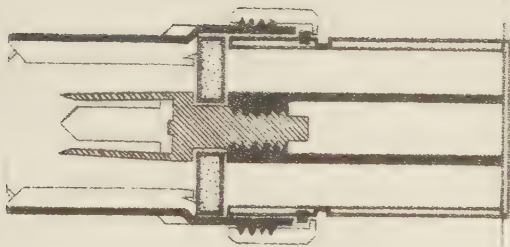
- Nous avons constaté que les indications du bras de susceptance de l'admittancemètre n'étaient pas symétriques. Nous avons réglé le zéro de l'admittancemètre à la fréquence de travail, 740 MHz, selon les données de Globus (14).

Considérons deux positions du bras multiplicateur M ; pour que le zéro soit réglé normalement, il suffit que le rapport des susceptances s , mesurées pour les deux valeurs de M soit constant quelle que soit la susceptance. Prenons une susceptance quelconque, par exemple $s = -15$, $M = 1$. Le passage à la position $M = 2$ donne l'équilibre pour $s = -7,80$. De même, avec $M = 1$ et $s = +15$, la valeur d'équilibre pour $M = 2$ est $s = -7,40$. Le bras étant dérégulé, on se rapproche du zéro par tâtonnements en utilisant le jeu de la fixation. On a obtenu finalement :

PLAN DE REFERENCE



C.O. WO3 GR.



C.C. WN3 GR.

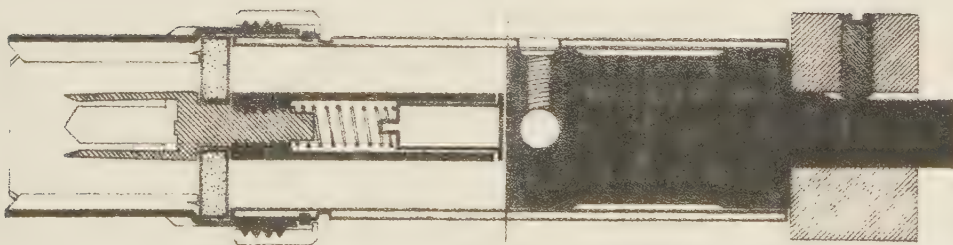


figure 8

Cellule de mesures

$$\begin{array}{llll} M = 1 & s = 15 & \text{et} & M = 2 \quad s = +7,55 \\ M = 1 & s = -15 & \text{et} & M = 2 \quad s = -7,55 \end{array}$$

Ce réglage a été vérifié avec une susceptance $s = 10$;

$$\begin{array}{llll} M = 1 & s = 10 & \text{et} & M = 2 \quad s = +5 \\ M = 1 & s = -10 & \text{et} & M = 2 \quad s = -5 \end{array}$$

Le réglage du bras multiplicateur est donc pratiquement correct et nous ne l'avons pas retouché, toutes les mesures s'effectuant sur la position $M = 1$

- Enfin nous avons vérifié les indications données par le cadran de susceptance ; si nous plaçons une admittance connue, par exemple $B = +3$, sur le bras Y_x de l'admittancemètre, l'équilibre doit se produire effectivement quand l'index est sur la graduation $+3$. Pour cela, on place en Y_x un stub dont on peut faire varier l'enfoncement grâce à un micromètre. La variation de longueur de ligne à apporter quand on passe de l'indication $B = 0$, prise comme repère, à $B = +3$ par exemple, est trouvée sur l'abaque de Smith. On a pu ainsi constater quelques erreurs dans la graduation du cadran de susceptance.

2) Cycle de température

La cellule et la ligne coaxiale de 20 cm, à laquelle elle est fixée, sont placées dans une enceinte de cuivre (a) cylindrique, de diamètre légèrement supérieur à celui des lignes G.R. (figure 9). Au fond de l'enceinte (a), débouche un serpentin (b) dans lequel circule de l'azote. Ce serpentin est un tube de cuivre de 20 m de longueur et de 4 mm de diamètre, enroulé autour de l'enceinte. L'azote est préalablement desséché par passage dans une colonne de silicagel, puis dans un piège à air liquide. Il circule lentement dans le serpentin avec un débit constant et prend ainsi une température convenable. La légère surpression ainsi produite maintient la pastille dans une atmosphère d'azote sec au cours du cycle de température décrit.

Le chauffage de la cellule est assuré par une résistance (c), bobinée autour de l'enceinte (a) et isolée de cette dernière par une

mince feuille de mica. La puissance disponible est de l'ordre de 100Watts. Avec un courant de 300 mA, nous obtenons, à partir de la température ambiante, une augmentation de 40°C par heure.

Une seconde enceinte de cuivre (d) isole le four du vase Dewar. Le vase Dewar est fermé par un bouchon en bois.

La variation de température doit être suffisamment lente pour que la dissymétrie thermique, existant par construction, ne soit pas sensible et que l'on mesure effectivement la température de la pastille. Le thermocouple est à 1 mm de la pastille, brasé dans un petit cylindre de laiton enfoncé dans le piston de court-circuit de la cellule. On chauffe la pastille jusqu'à 70°C en maintenant une surpression d'azote sec pour éliminer l'eau. Les mesures d'admittance sont faites par températures décroissantes puis croissantes.

3) P r é c i s i o n

Si l'on néglige pour l'instant les corrections d'effet de bord et de surface, ϵ_r' et ϵ_r'' s'expriment en fonction des grandeurs mesurées, par les relations :

$$\epsilon_r' = k \frac{B_e}{f} \quad \text{et} \quad \epsilon_r'' = k \frac{B_g}{f}$$

La fréquence repérée par l'ondemètre est connue à 1 MHz près et sa contribution à l'erreur relative sur ϵ_r' est négligeable. L'épaisseur des échantillons est mesurée avec un palmer au 1/100 mm et l'erreur relative introduite est de l'ordre de 1 p.100.

En fait l'erreur principale est celle que l'on commet lors de l'évaluation de B. L'étalonnage du cadran de susceptance permet de faire les lectures avec une erreur maximale de $\pm 0,1$ millimho. Les valeurs de B, dans toute la série de mesures effectuées, s'étagent de 2,5 à 8 millimhos. Il sera avantageux de travailler sur des échantillons très minces pour avoir une valeur de B suffisamment élevée. A cette erreur s'ajoute systématiquement l'imprécision due au fait que nous avons négligé l'impédance de la cellule. Comme nous l'avons vu dans l'étude électrique de la cellule,

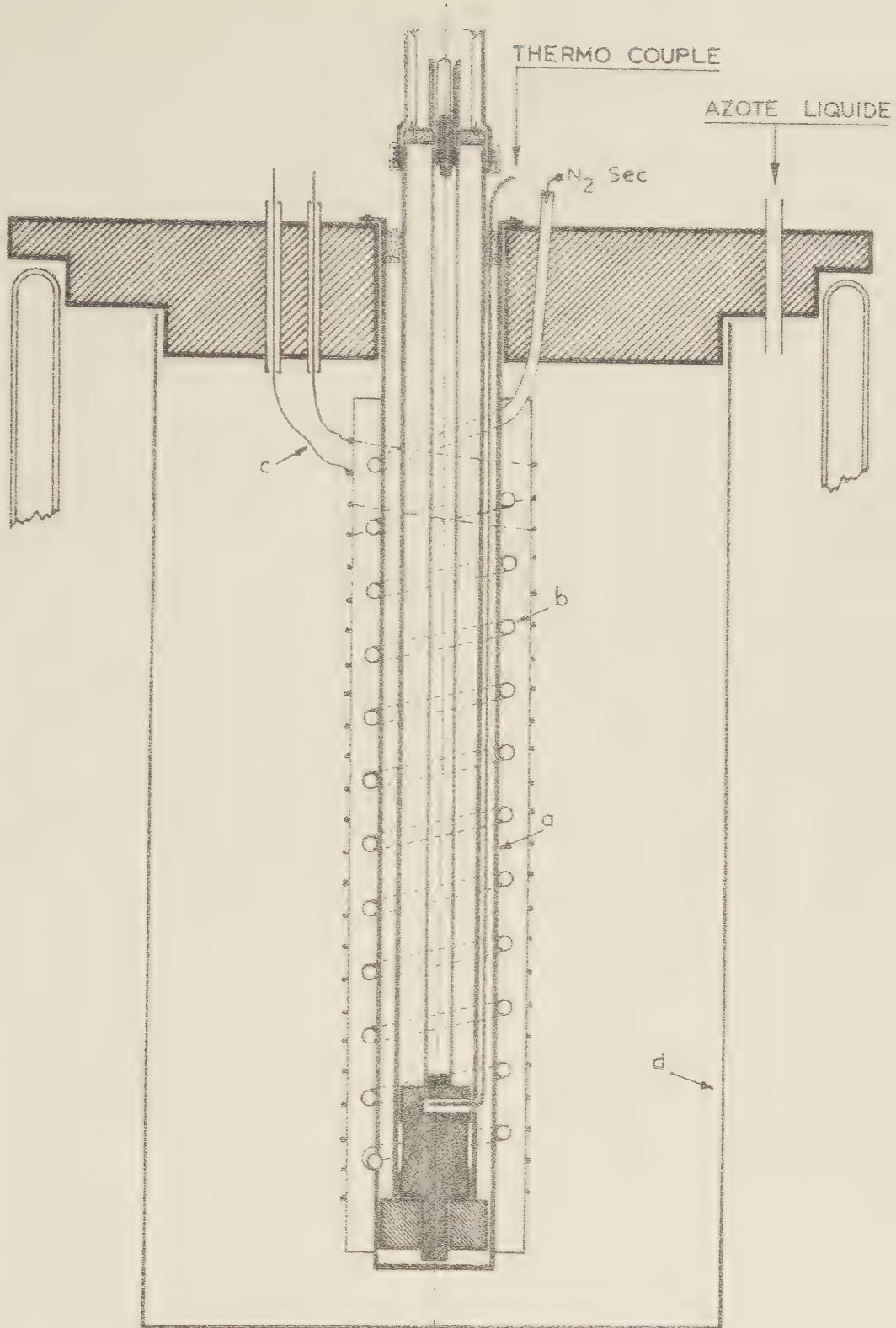


Figure 9

il est très difficile d'évaluer son impédance quand la pastille est introduite. Mais si l'on considère que l'impédance selfique de la cellule est en série avec la capacité du condensateur étudié, l'impédance de la cellule est faible par rapport à celle du condensateur. En prenant le cas le plus défavorable où l'impédance de la cellule est $-j\ 1,25\ \text{ohm}$ et où la susceptance mesurée est $B = +j\ 3\ \text{millimhos}$, soit une impédance de $330\ \text{ohms}$, on constate bien que l'influence de la cellule est négligeable.

La correction d'effet de bord, proposée par Fousek, revient à retrancher le terme "0,25", calculé d'après ses données, à la valeur de ϵ_r' trouvée précédemment. Mais nous ignorons le diamètre intérieur et l'impédance caractéristique des lignes coaxiales utilisées par cet auteur. Avec notre appareillage, cette correction, appliquée à des substances témoins, apparaît comme beaucoup trop élevée. D'ailleurs le conducteur intérieur de notre cellule a, au voisinage de l'échantillon, un diamètre (4,5 mm) inférieur à celui de la ligne coaxiale (6,20 mm), ce qui diminue la capacité par unité de longueur. Nous avons appliqué une correction plus faible en retranchant "0,10" aux valeurs données par l'expression $\frac{B}{\omega C_0}$. Cette correction empirique entraîne une erreur supplémentaire qu'il est difficile d'estimer. Il faudrait étudier un modèle de la cellule à la cuve rhéographique pour connaître la répartition effective du champ électrique vers l'extrémité de la ligne.

Ainsi par cette méthode la valeur absolue de ϵ_r' n'est pas très précise et l'on évalue l'erreur dans les cas les plus défavorables à 7 p.100.

ϵ_r'' est lié directement à G. Or le réglage initial n'est pas en fait $0 + j\ 0$ mais $0,15 + j\ 0$. Les valeurs de G lues sont très faibles, de l'ordre de 0,2 millimho en général ; aussi l'erreur d'appréciation est très importante et l'on n'obtient pour ϵ_r'' qu'un ordre de grandeur.

Mais cet appareillage indiquera dans de bonnes conditions les variations de ϵ'_r et ϵ''_r avec la température. La cellule en court-circuit a été étudiée selon le cycle de température imposé à un échantillon et la dilatation ne modifie pas son impédance. Le récepteur étant très sensible, des variations relatives de ϵ'_r de 2 p.100 sont aisément détectées. En effet dans une étude en fonction de la température, seule la variation de B intervient, l'ensemble des lignes étant maintenu rigide dans la même position.

CHAPITRE III

M E T H O D E D E C A V I T E R E S O N N A N T E A 1 0 . 0 0 0 M H z

I - INTRODUCTION - DEFINITIONS

II - THEORIE DE LA PETITE PERTURBATION

III - CAVITE RECTANGULAIRE - MODE H_{01q}

IV - CARACTERISTIQUES D'UNE CAVITE A LA RESONANCE

- 1) Schéma équivalent
- 2) Coefficient de surtension en charge et à vide
- 3) Puissance réfléchie

V - APPAREILLAGE

- 1) Le montage
- 2) La cavité
- 3) Les échantillons

VI - TECHNIQUES DE MESURES - PRECISION

- 1) Courbe de résonance - Mesure de fréquence
- 2) Mesure du coefficient de surtension
- 3) Précision

I - INTRODUCTION - DEFINITIONS

En basse fréquence, un circuit oscillant à éléments localisés (self et capacité) est caractérisé par une fréquence de résonance -pulsation ω - et un coefficient de surtension, défini par le rapport :

$$Q = 2\pi \frac{\text{énergie emmagasinée}}{\text{énergie perdue par cycle}}$$

Si l'on modifie le circuit en introduisant un diélectrique non magnétique entre les plateaux du condensateur, la fréquence de résonance et le coefficient de surtension varient. Les variations de ω et de Q sont liées simplement aux caractéristiques du diélectrique.

Les cavités sont en hyperfréquences l'analogue des circuits oscillants (15), comme nous le montrerons plus loin (§ IV-1). Une cavité électromagnétique est un espace de dimensions finies, fermé par des parois conductrices et rempli de diélectrique. Pour certaines fréquences, correspondant à des configurations données du champ électromagnétique, la cavité résonne. Il existe pour une cavité de nombreux modes de résonance ; chaque mode est caractérisé par une fréquence de résonance. A la résonance, la cavité se comporte comme un circuit oscillant classique et la définition du coefficient de surtension précédente reste valable.

Nous définirons de plus la pulsation complexe de résonance de la cavité par :

$$\omega_c = \omega \left(1 + \frac{j}{2Q} \right)$$

L'introduction d'un diélectrique dans une telle cavité modifiera ω et Q .

II - THEORIE DE LA PETITE PERTURBATION

Cette théorie a été développée d'une manière très complète par Kvasil (16), mais de nombreux exposés (17), (18), (19), (20) ont été faits dans des cas particuliers.

Considérons une cavité vide dont la pulsation de résonance complexe est ω_{co} . Le champ électromagnétique satisfait aux équations de Maxwell :

$$(1) \quad \begin{cases} \text{rot } \vec{H}_0 = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = j \omega_{co} \epsilon_0 \vec{E}_0 \\ \text{rot } \vec{E}_0 = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = - j \omega_{co} \mu_0 \vec{H}_0 \end{cases}$$

Introduisons dans la cavité un petit volume de diélectrique v , ce qui modifie la pulsation complexe de résonance de la cavité, soit ω_c . Les équations de Maxwell deviennent :

$$(2) \quad \begin{cases} \text{rot } \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = j \omega_c \epsilon_0 \vec{E} + j \omega_c \vec{P} \\ \text{rot } \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = - j \omega_c \mu_0 \vec{H} - j \mu_0 \omega_c \vec{J} \end{cases}$$

$\vec{P}$ et $\vec{J}$ sont respectivement les vecteurs polarisation et intensité d'aimantation dans l'échantillon. Pour simplifier, nous poserons :

$$\begin{cases} j \omega_c \vec{P} = j \omega_c (\epsilon^* - \epsilon_0) \vec{E} = \vec{J}_e \\ j \omega_c \mu_0 \vec{J} = \vec{J}_m \end{cases}$$

Transformons les deux systèmes d'équations (1) et (2) en introduisant $\vec{E}_0^*$ et $\vec{H}_0^*$.

$$(1') \quad \begin{cases} \vec{E}_0 \cdot \text{rot } \vec{H}_0^* = j \epsilon_0 \omega_{co} \vec{E}_0 \cdot \vec{E}_0^* \\ \vec{H}_0 \cdot \text{rot } \vec{E}_0^* = - j \mu_0 \omega_{co} \vec{H}_0 \cdot \vec{H}_0^* \end{cases}$$

$$(2') \quad \begin{cases} \vec{E}_0^* \cdot \text{rot } \vec{H} = j \omega_c \epsilon_0 \vec{E}_0^* \cdot \vec{E} + \vec{E}_0^* \cdot \vec{J}_e \\ \vec{H}_0^* \cdot \text{rot } \vec{E} = - j \omega_c \mu_0 \vec{H}_0^* \cdot \vec{H} - \vec{H}_0^* \cdot \vec{J}_m \end{cases}$$

Par combinaison linéaire de ces deux systèmes, et utilisation de l'identité :

$$\text{div } \vec{A} \wedge \vec{B} = \vec{B} \cdot \text{rot } \vec{A} - \vec{A} \cdot \text{rot } \vec{B}$$

nous obtenons successivement :

$$\vec{E} \cdot \text{rot} \vec{H}_0^* - \vec{H} \cdot \text{rot} \vec{E}_0^* + \vec{E}_0^* \cdot \text{rot} \vec{H} - \vec{H}_0^* \cdot \text{rot} \vec{E} =$$

$$\vec{E}_0^* \cdot \vec{J}_e + \vec{H}_0^* \cdot \vec{J}_m + j(\omega_c - \omega_{co}) \cdot (\epsilon_0 \vec{E}_0^* \cdot \vec{E} + \mu_0 \vec{H}_0^* \cdot \vec{H})$$

et

$$\text{div}(\vec{E}_0^* \wedge \vec{H}) + \text{div}(\vec{E} \wedge \vec{H}_0^*) = j(\omega_c - \omega_{co}) \cdot (\epsilon_0 \vec{E}_0^* \cdot \vec{E} + \mu_0 \vec{H}_0^* \cdot \vec{H}) + \vec{E}_0^* \cdot \vec{J}_e + \vec{H}_0^* \cdot \vec{J}_m$$

Intégrons cette expression sur tout le volume V de la cavité, en tenant compte de ce que $\vec{J}_e$ et $\vec{J}_m$ n'existent que dans l'échantillon :

$$\int_V \text{div}(\vec{E}_0^* \wedge \vec{H}) dv + \int_V \text{div}(\vec{E} \wedge \vec{H}_0^*) dv = \int_V j(\omega_c - \omega_{co}) (\epsilon_0 \vec{E}_0^* \cdot \vec{E} + \mu_0 \vec{H}_0^* \cdot \vec{H}) dv$$

$$+ \int_V \vec{E}_0^* \cdot \vec{J}_e dv + \int_V \vec{H}_0^* \cdot \vec{J}_m dv$$

Le premier membre de cette expression se transforme par le théorème de la divergence en :

$$\int_S (\vec{E}_0^* \wedge \vec{H} + \vec{E} \wedge \vec{H}_0^*) ds$$

Mais le champ électromagnétique doit satisfaire aux conditions aux limites sur les parois de la cavité, c'est-à-dire :

$$\vec{E}_0 \wedge \vec{ds} = 0 \quad \text{et} \quad \vec{E} \wedge \vec{ds} = 0$$

soit :

$$\int_S (\vec{E}_0^* \wedge \vec{H} + \vec{E} \wedge \vec{H}_0^*) ds = 0$$

On en déduit la formule générale :

$$\omega_c - \omega_{co} = \frac{j \int_V (\vec{E}_0^* \cdot \vec{J}_e + \vec{H}_0^* \cdot \vec{J}_m) dv}{\int_V (\epsilon_0 \vec{E}_0^* \cdot \vec{E} + \mu_0 \vec{H}_0^* \cdot \vec{H}) dv}$$

- Cas particulier

Supposons que l'échantillon soit placé dans une région nodale du champ magnétique ($\vec{J}_m = 0$). Alors $\omega_c - \omega_{co}$ n'est fonction que de $\vec{J}_e$, c'est-à-dire des propriétés diélectriques de la substance étudiée.

Supposons de plus que la présence de l'échantillon ne modifie pas la répartition du champ dans la cavité (ce qui est exact s'il est de petites dimensions). On a : $\vec{E} \sim \vec{E}_0$ $\vec{H} \sim \vec{H}_0$

et :

$$\omega_{co} - \omega_c = \frac{\int_V \omega \vec{E}_o^* \cdot \vec{E}_o (\epsilon_o^* - \epsilon_o) dv}{\int_V (\epsilon_o \vec{E}_o^* \cdot \vec{E}_o + \mu_o \vec{H}_o^* \cdot \vec{H}_o) dv}$$

A la résonance, les énergies magnétique et électrique emmagasinées dans la cavité sont égales :

$$\epsilon_o \vec{E}_o^* \cdot \vec{E}_o = \mu_o \vec{H}_o^* \cdot \vec{H}_o = \epsilon_o E_o^2$$

$$\frac{\omega_{co} - \omega_c}{\omega_o} = (\frac{\epsilon_o^*}{\epsilon_o} - 1) \frac{\int_V E^2 dv}{2 \int_V E^2 dv}$$

Séparons les parties réelle et imaginaire de cette expression, en remplaçant ω_c par $\omega(1 + \frac{j}{2Q})$ et $\frac{\epsilon_o^*}{\epsilon_o}$ par $\epsilon_r' - j\epsilon_r''$. Il vient :

$$(3) \left[\begin{aligned} \frac{\omega_o - \omega}{\omega_o} &= \frac{\epsilon_r' - 1}{2} \cdot \frac{\int_V E^2 dv}{\int_V E^2 dv} \\ \frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_o} &= \epsilon_r'' \cdot \frac{\int_V E^2 dv}{\int_V E^2 dv} \end{aligned} \right]$$

III - CAVITE RECTANGULAIRE - MODE H_{01g}

Considérons l'onde H_{01} des guides rectangulaires. Le champ électrique est transversal selon Ox ; le champ magnétique est dans le plan yOz (figure 10).

Les équations de l'onde stationnaire H_{01} sont :

$$\left[\begin{aligned} E_x &= E_m \sin \frac{\pi y}{b} \sin \beta z \\ H_y &= H_m \frac{\lambda}{\lambda_g} \sin \frac{\pi y}{b} \cos \beta z \\ H_z &= H_m \frac{\lambda}{\lambda_c} \cos \frac{\pi y}{b} \sin \beta z \end{aligned} \right]$$

β est la constante de propagation dans le guide, liée à la longueur d'onde dans le guide λ_g par la relation $\beta = \frac{2\pi}{\lambda_g}$;

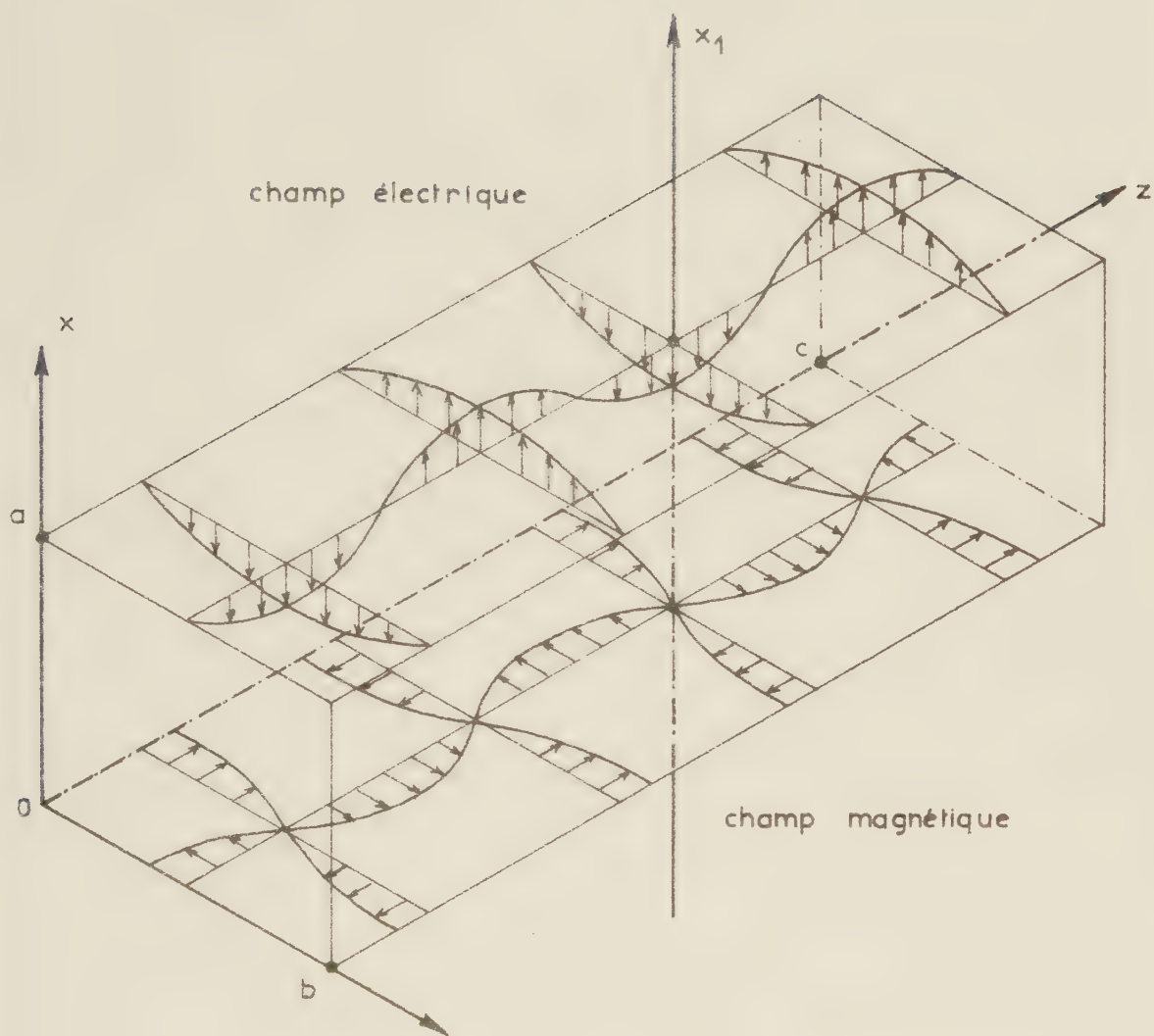


Figure 10. répartition du champ électromagnétique
dans une cavité H_{014}

λ_c est la longueur d'onde de coupure du guide ($\lambda_c = 2b$) ;
 λ , λ_g et λ_c sont liés par la relation : $\frac{1}{\lambda^2} = \frac{1}{\lambda_g^2} + \frac{1}{\lambda_c^2}$

La condition de résonance de la cavité est que sa longueur soit égale à un nombre entier de demi-longueurs d'onde guidée :

$$C = q \cdot \frac{\lambda_g}{2}$$

$$\text{Mode } H_{01q} \quad (4) \quad \begin{cases} E_x = E_m \sin \frac{\pi y}{b} \sin q \frac{\pi z}{C} \\ H_y = H_m \frac{\lambda}{\lambda_g} \sin \frac{\pi y}{b} \cos q \frac{\pi z}{C} \\ H_z = H_m \frac{\lambda_g}{\lambda_c} \cos \frac{\pi y}{b} \sin q \frac{\pi z}{C} \end{cases}$$

La longueur d'onde de résonance du mode H_{01q} est alors :

$$\lambda_{01q} = \frac{2}{\sqrt{\left(\frac{1}{b}\right)^2 + \left(\frac{q}{C}\right)^2}}$$

Si on place l'échantillon selon x_1 au point $\begin{cases} y = \frac{b}{2} \\ z = (2k+1) \frac{\lambda_g}{4} \end{cases}$

les valeurs des champs électrique et magnétique en ce point sont :

$$H_y = H_z = 0, \quad E_x = E_m$$

Nous sommes dans les conditions où la formule simplifiée (3) s'applique. Explicitons les intégrales intervenant dans cette formule, en supposant que, dans l'échantillon, le champ électrique garde sa valeur maximum E_m

$$\begin{aligned} \int_V E^2 dv &= E_m^2 \cdot V \\ \int_V E^2 dv &= E_m^2 \int_0^a dx \int_0^b \sin^2 \frac{\pi y}{b} dy \int_0^C \sin^2 q \frac{\pi z}{C} dz \\ &= E_m^2 \frac{abC}{4} = E_m^2 \frac{V}{4} \end{aligned}$$

Les formules (3) donnent alors ϵ'_r et ϵ''_r en fonction des variations de fréquence et de coefficient de surtension de la cavité

$$(5) \quad \begin{cases} \epsilon'_r - 1 = \frac{1}{2} \frac{V}{v} \cdot \frac{\omega_0 - \omega}{\omega_0} \\ \epsilon''_r = \frac{1}{4} \frac{V}{v} \cdot \left(\frac{1}{Q} - \frac{1}{Q_0} \right) \end{cases}$$

IV - CARACTERISTIQUES D'UNE CAVITE A LA RESONANCE

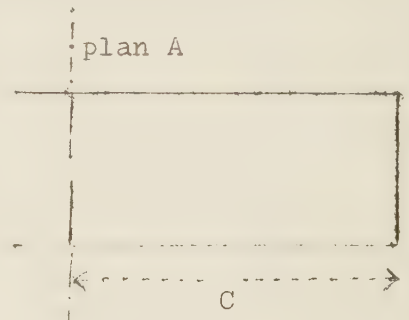
Nous allons montrer, à partir d'un schéma équivalent, la manière dont la résonance agit sur les caractéristiques d'une cavité : impédance d'entrée, coefficient de surtension, puissance absorbée. Nous en déduirons le montage à associer à la cavité.

1) Schéma équivalent de la cavité

La cavité est constituée par un guide d'onde court-circuité couplé au générateur par un iris circulaire inductif. On peut lui appliquer les équations des lignes de transmission, comme l'a fait Montgomery (21), pour trouver son schéma équivalent près d'une fréquence de résonance.

Z_c étant l'impédance caractéristique du guide, l'impédance d'entrée de la cavité au plan A est :

$$Z = Z_c \operatorname{th}(\alpha + j\beta)C$$



On suppose le court-circuit sans pertes par rapport à celles du guide. α est la constante d'atténuation du guide ; elle est faible et l'on peut faire l'approximation $\alpha C \approx \operatorname{th} \alpha C$, d'où :

$$Z = Z_c \frac{\alpha C + j \operatorname{tg} \beta C}{1 + j \alpha C \operatorname{tg} \beta C}$$

A la résonance $C = q \frac{\lambda_g}{2}$ (q entier), soit $\alpha C \ll 1$, $\operatorname{tg} \beta C \ll 1$. On peut donc simplifier l'expression de Z :

$$Z = Z_c (\alpha C + j \operatorname{tg} \beta C)$$

De plus, près de la résonance : $C = q \frac{\lambda_g}{2} - \frac{d\lambda_g}{2}$ et :

$$\operatorname{tg} \beta C = \operatorname{tg} \left[\frac{2\pi}{\lambda_g} \left(q \frac{\lambda_g}{2} - \frac{d\lambda_g}{2} \right) \right] \approx \pi \frac{d\lambda_g}{\lambda_g}$$

En différentiant l'expression liant λ_g , λ_c , et λ , on obtient :

$$d\lambda_g = \left(\frac{\lambda_g}{\lambda} \right)^3 d\lambda$$

soit :
$$\text{tg} \beta C \approx \pi \left(\frac{\lambda_g}{\lambda} \right)^2 \cdot \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}$$

L'impédance au plan A, à une fréquence ω voisine de ω_0 , fréquence propre de résonance de la cavité, est donc :

$$\frac{Z}{Z_C} = \alpha C + j \pi \left(\frac{\lambda_g}{\lambda} \right)^2 \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0}$$

Cette expression a même forme que celle donnant l'impédance d'entrée d'un circuit oscillant série R, L, C,

$$Z = R + j \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right) = R \left(1 + j 2Q_0 \frac{\omega - \omega_0}{\omega_0} \right)$$

où $Q_0 = \frac{L\omega_0}{R}$ et $LC\omega_0^2 = 1$.

On peut représenter la cavité par le schéma (a) de la figure 11 et l'identification des deux expressions obtenues pour Z conduit à poser :

$$\begin{cases} R = Z_C \alpha C \\ L = \frac{Z_C}{2} \left(\frac{\lambda_g}{\lambda} \right)^2 \frac{\pi}{\omega_0} \end{cases}$$

2) Coefficients de surtension en charge et à vide

Supposons qu'à gauche du plan A, le guide soit terminé par son impédance caractéristique Z_C . On définit un coefficient de surtension en charge Q_C de la cavité.

Soit $j\omega l$ l'impédance de l'iris ; pour un système de coefficient de surtension élevé, $\omega l \ll Z_C$, et l'impédance série de l'ensemble $-Z_C$ et $l\omega$ en shunt- est $j\omega l + \frac{\omega^2 l^2}{Z_C}$.

Le circuit équivalent à la cavité couplée est celui du schéma (b) de la figure 11.

Le coefficient de surtension en charge est d'après ce schéma :

$$Q_C = \frac{\omega_0 (1 + L)}{R + \omega_0^2 l^2 / Z_C}$$

l est nettement inférieur à L , et Q_c est lié au coefficient de sur-tension à vide Q_0 par la relation :

$$\frac{1}{Q_c} = \frac{1}{Q_0} + \frac{1}{Q_e} = \frac{R}{L\omega_0} + \frac{\omega_0 l^2}{Z_c L},$$

Q_e représentant les pertes extérieures à la cavité.

En termes de guide d'onde :

$$Q_0 = \frac{\pi \lambda_g^2}{2 \lambda^2 \alpha C}, \quad Q_e = \frac{\pi \lambda_g^2}{2 \lambda^2} \frac{Z_c^2}{l^2 \omega_0^2}$$

L'impédance totale Z_T ramenée par un tel circuit dans le plan A est :

$$\frac{Z_c}{Z_T} = \frac{Z_c}{j l \omega} + \frac{1}{\alpha C + j \operatorname{tg} \beta C} = -j \frac{Z_c}{l \omega} + \frac{\alpha C - j \operatorname{tg} \beta C}{(\alpha C)^2 + \operatorname{tg}^2 \beta C}$$

Comme $|\operatorname{tg} \beta C| \gg \alpha C$:

$$\frac{Z_c}{Z_T} = \frac{\alpha C}{\operatorname{tg}^2 \beta C} - j \left(\frac{Z_c}{l \omega} + \frac{1}{\operatorname{tg} \beta C} \right)$$

A la résonance, cette impédance est réelle, soit :

$$\frac{Z_T}{Z_c} = \frac{\operatorname{tg}^2 \beta C}{\alpha C} = \frac{l^2 \omega^2}{Z_c^2 \alpha C}$$

Puisque l'on a supposé le guide terminé par son impédance caractéristique à l'entrée de la cavité, on en déduit : $\frac{l^2 \omega^2}{Z_c^2} = \alpha C$, et alors $Q_0 = Q_e$, soit $Q_c = \frac{1}{2} Q_0$. Cette relation est intéressante car seul Q_c est accessible à l'expérience.

3) P u i s s a n c e r é f l é c h i e p a r l a c a v i t é

La puissance réfléchie par la cavité au plan A est liée à la valeur de l'impédance totale Z_T dans ce plan. Nous pouvons appliquer au schéma équivalent de la cavité excitée par un iris inductif les résultats classiques d'un circuit oscillant série couplé.

Le rapport de la puissance réfléchie P_r à la puissance incidente P_i présente un minimum quand la fréquence ω du générateur est égale à ω_0 ,

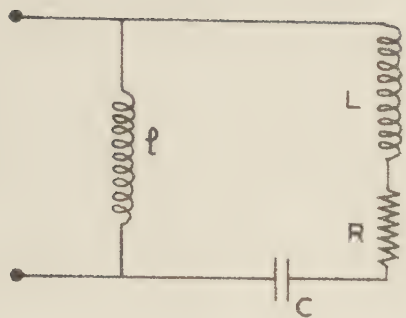


schéma a

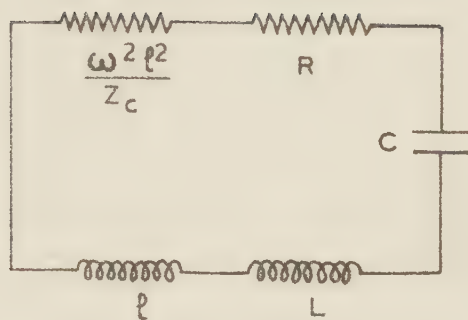


schéma b

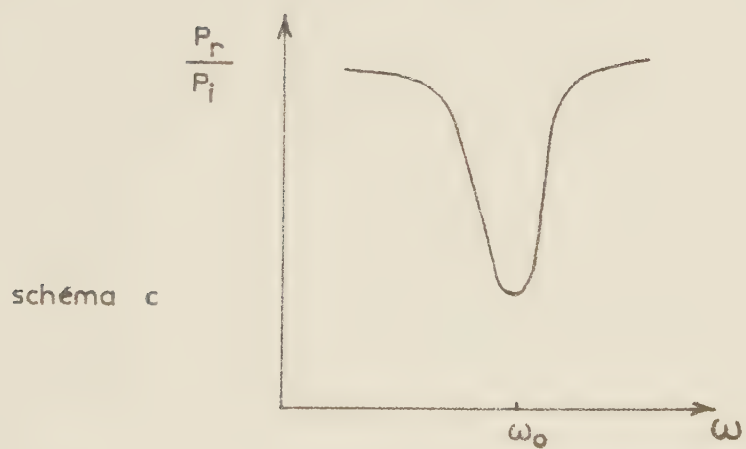


schéma c

figure 11.

fréquence propre de résonance de la cavité (schéma c, figure 11).

V - APPAREILLAGE

1) Le montage

La cavité et les systèmes d'excitation sont reliés entre eux par un té magique. Le montage est représenté sur la figure 13.

Le té magique (figure 12) est un double té, à la fois plan E et plan H. Il joue en hyperfréquences un rôle analogue à celui d'un pont de Wheatstone. Quand on envoie de l'énergie dans le bras 1, elle se propage dans les bras transversaux 2 et 3, et s'ils sont terminés par des charges sans réflexion, aucune énergie n'est transmise dans le bras 4. Si l'un des bras, par exemple le bras 3, n'est plus terminé par une charge adaptée, le té est déséquilibré et la puissance réfléchie est transmise dans le bras 4.

- La source est reliée au bras 1 du té magique ; l'émetteur est un klystron 2K25A, dont la fréquence est variable, par déformation mécanique de la cavité, de 8500 MHz à 9660 MHz. Les tensions d'alimentation sont fournies par une alimentation stabilisée ; la tension réflecteur est modulée en dents de scie à 1 KHz. Le klystron est suivi d'un isolateur à ferrite, évitant la perturbation due à l'onde de retour, puis d'un atténuateur étalonné permettant le réglage du niveau de puissance.

Nous avons utilisé un ondemètre à absorption en série avec la source. La fréquence du klystron n'étant pas stabilisée, on choisit la fréquence de la cavité de l'ondemètre comme fréquence de référence.

- La cavité est reliée au bras 3 du té ; elle est précédée d'un adaptateur d'impédance, formé d'une section de guide fendu et d'une vis dont on peut faire varier l'enfoncement et la position dans le guide.

- le détecteur est un cristal à détection quadratique type 1N21B.

La puissance hyperfréquence détectée par le cristal est étudiée sur un oscilloscope. Le support du cristal est associé au bras 4 du té magique.

2) La cavité

Elle a été réalisée à partir d'un guide standard doré (figure 14). Le court-circuit est fait par une plaque de laiton parfaitement polie et brasée sur le guide. La longueur de la cavité a été calculée d'après les caractéristiques du klystron ; la fréquence choisie correspond au sommet du mode principal de fonctionnement du klystron, soit $\lambda_g = 44$ mm. La cavité, de longueur $C = 2\lambda_g = 88$ mm, est percée à une distance $\frac{3C}{8}$ du fond, selon l'axe x_1 du champ électrique maximum, de trous de 2,4 mm de diamètre.

Les échantillons sont des bâtonnets prismatiques de 15 mm de longueur. Une fois en place, le bâtonnet ne dépasse que d'environ 1 mm de part et d'autre du guide, et ainsi il est difficile d'en assurer un centrage rigoureux par rapport à l'axe x_1 . Aussi nous avons préféré le maintenir entre deux petites tiges métalliques bien alignées ; l'ensemble constitue un bâtonnet plus long (47 mm) dont il est facile de faire coïncider l'axe avec celui du trou ; on peut ensuite le déplacer par translation selon x_1 . Les mouvements de translation sont obtenus par deux crémaillères fixées à même le guide sur la plaque de court-circuit ; les crémaillères, prélevées sur une platine de microscope sont très précises et sans jeu.

L'iris, poli très soigneusement, a un diamètre $\varnothing = 7$ mm et une épaisseur ramenée à 0,2 mm sur un diamètre de $\varnothing = 10$ mm. Il est percé selon le plan des brides de raccordement.

3) Les échantillons

Les poudres sont comprimées sous forme de bâtonnets parallélépipédiques de 15 mm de longueur avec une section de l'ordre de $1,5 \times 1,5$ mm². Une de ces dimensions (soit 1,57 mm) et la longueur (15 mm) sont imposées par le logement de la matrice de pastillage. L'épaisseur est variable

figure 12. té magique

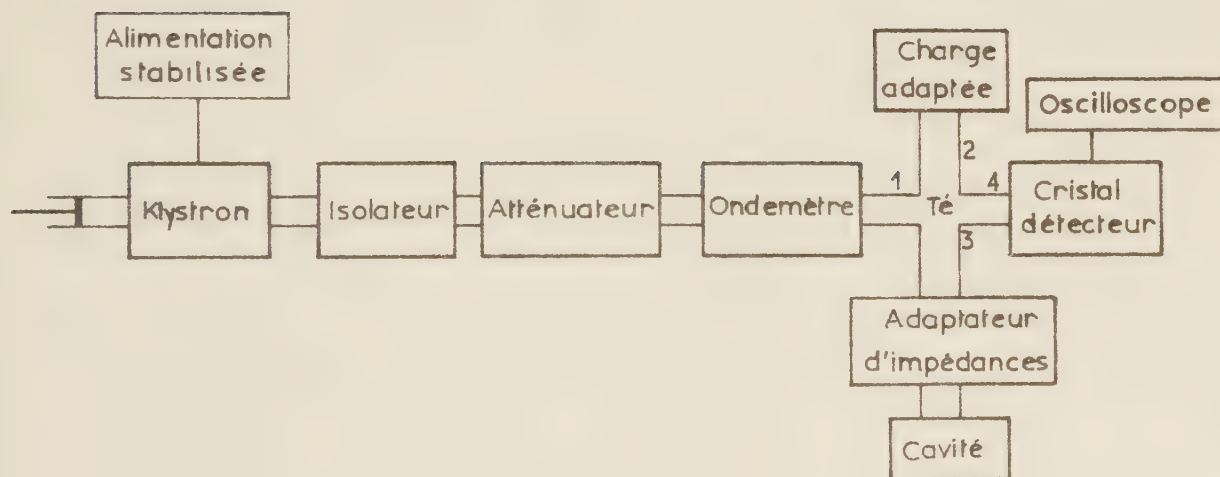
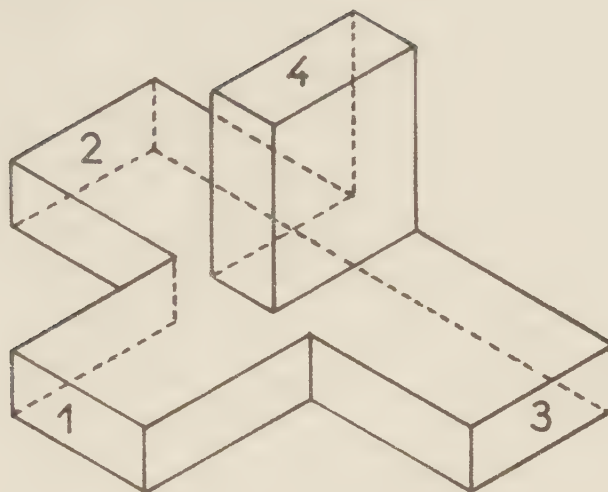


figure 13. schéma de l'appareillage utilisé à 10.000 MHz.

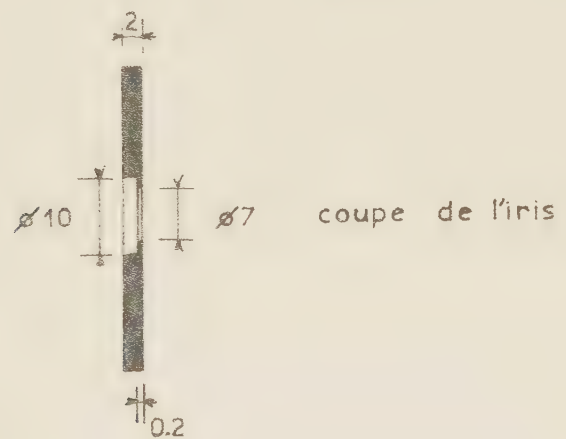
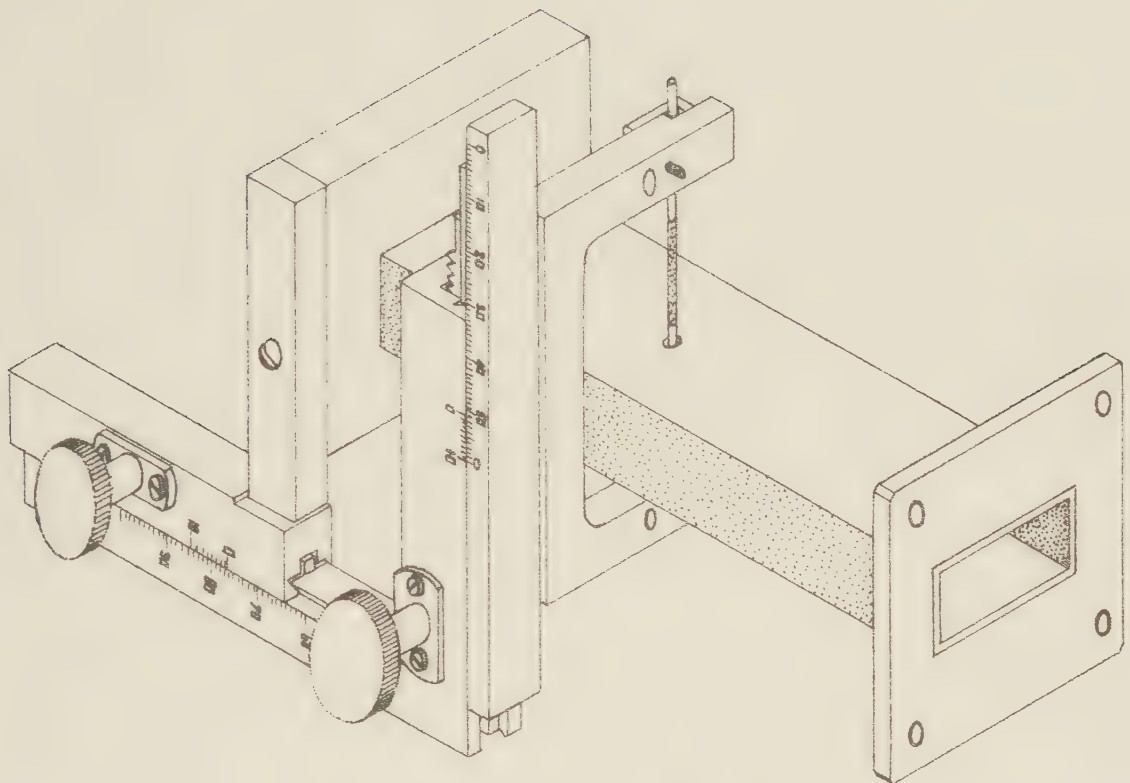


figure 14 La cavité

selon la nature du produit, la quantité utilisée et la pression appliquée. La matrice permettant d'exercer une pression suivant une grande face du parallélipipède, le bâtonnet est homogène.

VI - TECHNIQUES DE MESURES - PRECISION

1) Courbe de résonance sur l'oscil-

loscope - Mesure de fréquence

La fréquence du klystron étant modulée en dents de scie, on fait apparaître sur l'oscilloscope, à une fréquence voisine de la fréquence de résonance de la cavité, le mode principal du klystron (figure 15 a) ; l'axe horizontal de l'oscilloscope est pris comme axe de fréquence. La résonance de la cavité est alors caractérisée par un pic d'absorption sur cette courbe. Pour amener le pic au sommet du mode, il suffira de modifier légèrement la fréquence du klystron (figure 15 b).

On peut supprimer le pic de résonance de la cavité en introduisant selon l'axe x_1 une petite tige métallique. L'ondemètre utilisé se comporte, hors de sa résonance propre, comme un élément passif. Quand sa fréquence est égale à celle du klystron, sa résonance se traduit comme pour la cavité de mesure, par un pic d'absorption sur la figure de mode étudiée (figure 15 c).

Enfin, si les fréquences de la cavité et de l'ondemètre sont les mêmes et égales à celle du klystron, les pics d'absorption coïncident, formant un pic plus prononcé (figure 15 d). Pour faire une lecture précise, il faut agrandir le bas du pic sur l'oscilloscope.

La cavité était calculée pour résonner à 9475 MHz. En fait, sa fréquence de résonance est inférieure à la valeur calculée. On a obtenu $f_0 = 9437$ MHz ; ceci s'explique simplement par la présence de l'iris inductif.

2) Mesure du coefficient de qualité

Pour évaluer le coefficient de surtension de la cavité, on mesure la largeur à mi-hauteur du pic de résonance de la cavité, soit Δf . On a :

$$Q_c = \frac{f}{\Delta f}$$

f étant la fréquence de résonance de la cavité.

Pour cela, on amène le pic de résonance successivement sur les deux flancs du mode afin d'étalonner en fréquence l'axe horizontal. On prend les photos correspondantes et par superposition (figure 15 e), on déduit :

$$\Delta f = (f_1 - f_2) \frac{1}{L}$$

Le coefficient de qualité de la cavité à vide, couplée par l'iris décrit précédemment est :

$$Q_0 = 2Q_c = 5200$$

Nous avons essayé des iris plans de diamètres analogues, mais sans lamage ; les coefficients de qualité obtenus étaient bien inférieurs :

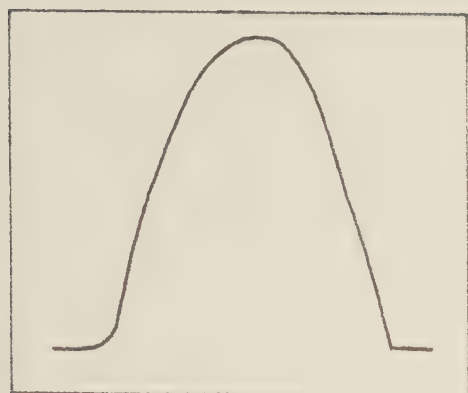
- iris plan, épaisseur 0,1 mm et $\phi = 6$ mm, $Q_0 = 2.500$
- iris plan, " " et $\phi = 7$ mm, $Q_0 = 2.700$

Nous avons de plus constaté que le fait de percer la cavité selon l'axe x_1 diminuait le coefficient de surtension. Nous avons adopté dans la suite des mesures (cavité couplée par iris à lamage, percée selon x_1 de trous de $\phi = 2,4$ mm) la valeur $Q_0 = 5.200$.

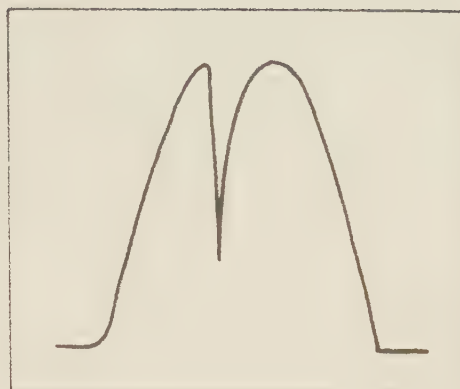
3) Précision

On a supposé que le champ électrique est constant et égal à sa valeur maximum dans tout le bâtonnet. On peut évaluer l'erreur maximale commise du fait de cette simplification. L'expression du champ électrique, d'après les formules III (4), est :

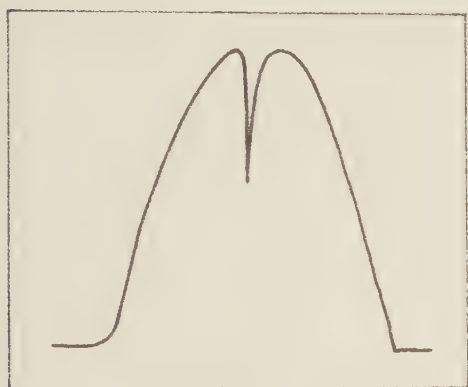
$$E_x = E_m \sin \frac{\pi y}{b} \sin^2 \frac{\pi z}{\lambda_g}$$



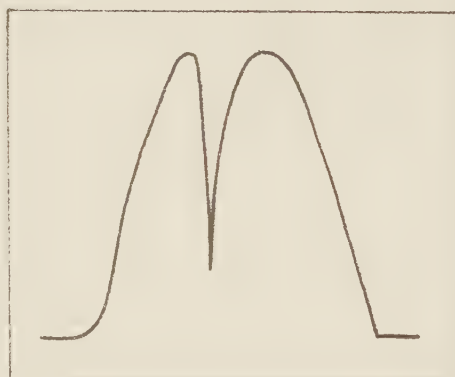
a



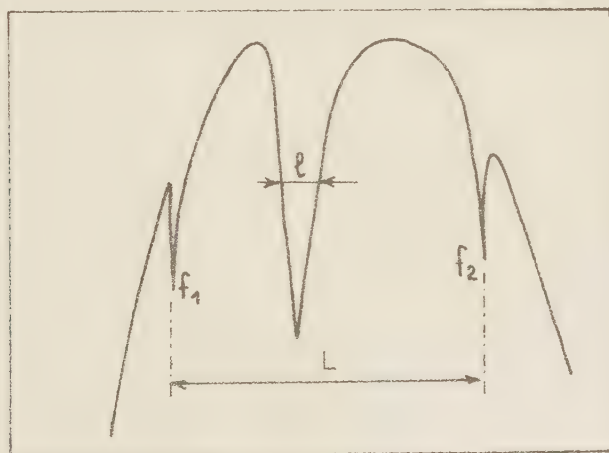
b



c



d



e

Figure 15.

Nous avons fait le calcul, pour un bâtonnet de dimensions $1,57 \times 1,40$ mm, de la variation du champ quand on passe selon l'axe y de $\frac{b}{2}$ à $\frac{b}{2} - 0,78$ et selon l'axe z de $\frac{\lambda_g}{4}$ à $\frac{\lambda_g}{4} - 0,70$. Le rapport des valeurs extrêmes du champ est 0,99. Or le champ électrique intervient par son carré dans la valeur de ϵ_r' ; on commettrait donc une erreur systématique par excès de 2 p.100. En fait l'erreur est bien inférieure à cette valeur car le champ n'est pas égal dans tout le bâtonnet à $0,99 E_m$, mais varie sinusoidalement de E_m à $0,99 E_m$.

L'erreur commise sur la lecture de la fréquence de résonance est négligeable ; f est connue à 2 MHz près. On a vérifié que lorsqu'on fait tourner le bâtonnet autour de l'axe x_1 , la fréquence ne varie pas.

L'erreur relative sur Δf , qui est directement proportionnelle à $\epsilon_r' - 1$, est plus importante. C'est la somme des erreurs relatives commises sur la lecture de l'ondemètre et sur l'évaluation de la pente de la courbe d'étalonnage autour de f. Nous avons estimé cette erreur à 2 p.100.

Enfin le volume du bâtonnet est évalué avec quelque incertitude. Chaque dimension est mesurée au 1/100 mm, mais certains bâtonnets sont légèrement inhomogènes en épaisseur et l'on commet sur la mesure de v une erreur maximum de 3 p.100.

Ainsi on peut connaître par cette méthode la valeur absolue de la constante diélectrique relative d'une substance avec une incertitude inférieure à 5 p.100.

Mais l'erreur sur ϵ_r' est importante car la détermination du coefficient de surtension est imprécise. En effet, le té magique doit être légèrement dissymétrique pour qu'en l'absence de résonance de la cavité, on observe la figure du mode sur l'oscilloscope. Aussi le réglage d'impédance, qui ramène théoriquement l'impédance caractéristique Z_c dans le plan de l'iris, n'est qu'approché. On n'obtient pour ϵ_r' qu'un ordre de grandeur et l'erreur atteint 50 p.100.

CHAPITRE IV

M E T H O D E D U G U I D E C O U R T - C I R C U I T E

A 3 0 . 0 0 0 M H z

I - METHODE DU COURT-CIRCUIT

- 1) Définitions et notations
- 2) Equations de base
- 3) Mesure de "s"
- 4) Mesure de " x_o "

II - L'APPAREILLAGE

- 1) L'appareillage hyperfréquence
- 2) La cellule

III - TECHNIQUE DE MESURE - PRECISION

- 1) Réglages préliminaires
- 2) Etalonnage
- 3) Les échantillons
- 4) Précision

Nous avons utilisé à 30.000 MHz la méthode de S.Roberts et A.von Hippel (10), (22).

Le diélectrique est introduit dans un guide d'onde court-circuité dont il occupe tout le volume sur une hauteur d . La réflexion des ondes incidentes sur cet obstacle crée un système d'ondes stationnaires dans la partie du guide qui précède l'échantillon. Le champ électrique présente des maxima E_M et des minima E_m , distants de $\frac{\lambda_g}{4}$. La mesure du taux d'ondes stationnaires, $s = \frac{E_M}{E_m}$, et de x_0 , distance du premier minimum à la surface du diélectrique, permet de calculer la constante diélectrique complexe de l'échantillon :

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

I - METHODE DU COURT-CIRCUIT

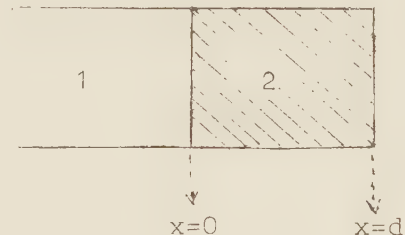
1) Définitions et notations

Soit un guide d'onde rectangulaire rempli d'air (milieu 1), d'impédance caractéristique Z_1 et où la constante de propagation est :

$$\gamma_1 = \alpha_1 + j\beta_1$$

Ce milieu est supposé sans pertes :

$$\alpha_1 = 0 \quad \gamma_1 = j\beta_1 = j\frac{2\pi}{\lambda_g}$$



Les équations seront données pour le mode H_{01} des guides rectangulaires, mais ce sont les mêmes en ondes T.E.M. ($\lambda_c \infty$). Le guide est terminé par un court-circuit devant lequel est placé l'échantillon (milieu 2) d'épaisseur d . Les grandeurs caractéristiques de ce milieu sont Z_2 et $\gamma_2 = \alpha_2 + j\beta_2$.

2) Equations de base

L'impédance $Z(0)$ dans le plan $x = 0$ à la surface de séparation des deux milieux est :

$$\frac{Z(0)}{Z_1} = \frac{\frac{1}{s} - j \operatorname{tg} \frac{2\pi}{\lambda_g} x_0}{1 - j \frac{1}{s} \operatorname{tg} \frac{2\pi}{\lambda_g} x_0} \quad (1)$$

D'autre part, cette impédance est en liaison avec les grandeurs caractéristiques du milieu 2 :

$$Z(0) = Z_2 \operatorname{th} \gamma_2 d \quad (2)$$

Ainsi par l'intermédiaire de $Z(0)$, on relie les quantités mesurables s et x_0 à la constante de propagation inconnue γ_2 . L'impédance caractéristique Z_c d'un milieu où la constante de propagation est γ , est :

$$Z_c = j\omega \frac{\mu_0}{\gamma}$$

Les échantillons considérés ne sont pas magnétiques et leur perméabilité est égale à celle du vide μ_0 . L'équation de passage du milieu 1 au milieu 2 est alors :

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{Z_2}{Z_1}$$

L'équation (2) devient :

$$\begin{aligned} \frac{Z(0)}{Z_1} &= \frac{Z_2}{Z_1} \operatorname{th} \gamma_2 d = \frac{\gamma_1 d}{\gamma_2 d} \operatorname{th} \gamma_2 d \\ \frac{\operatorname{th} \gamma_2 d}{\gamma_2 d} &= -j \frac{\lambda_g}{2\pi d} \cdot \frac{Z(0)}{Z_1} \end{aligned} \quad (3)$$

La constante diélectrique complexe du milieu 2 se déduit de γ_2 par la relation générale :

$$(\gamma_2)^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 - \omega^2 \mu_0 \epsilon^*$$

de même :

$$(\gamma_1)^2 = \left(\frac{2\pi}{\lambda_c}\right)^2 - \omega^2 \mu_0 \epsilon_0 = -\left(\frac{2\pi}{\lambda_g}\right)^2$$

d'où :

$$\frac{\epsilon' - j\epsilon''}{\epsilon_0} = \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2} - \left(\frac{\lambda}{2\pi d}\right)^2 (\gamma_2 d)^2 \quad (4)$$

Remarque :

L'équation (3) donnant $\gamma_2 d$ est une équation transcendante. Elle est résolue par l'utilisation d'abaques.

Si $T e^{j\tau}$ est la forme polaire de $\gamma_2 d$, l'équation (3) s'écrit :

$$\text{th } T e^{j\tau} / T e^{j\tau} = C e^{-j\xi}$$

où C et $-\xi$ sont respectivement la grandeur et l'angle de $-j \frac{\lambda_g}{2\pi d} \cdot \frac{Z(0)}{Z_1}$.

Les abaques (abaques données par A. Von Hippel) déterminent T et τ , à partir de C et $+\xi$. Il peut y avoir une indétermination sur la valeur de T ; cette indétermination est levée quand on connaît approximativement ϵ_r' ou en utilisant deux échantillons de longueurs différentes.

La relation (4), exprimée en fonction de T et τ , conduit à :

$$\epsilon_r' = \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2} - \left(\frac{\lambda}{2\pi d}\right)^2 T^2 \cos 2\tau$$

$$\epsilon_r'' = \left(\frac{\lambda}{2\pi d}\right)^2 T^2 \sin 2\tau$$

3) Mesure de "s"

Le cristal détecteur fournit un courant dépendant de la valeur de la puissance recueillie par la sonde. Aussi pour des valeurs élevées du taux d'ondes stationnaires, la mesure directe des champs maximum et minimum conduit à une valeur erronée du T.O.S., chacune des mesures correspondant à une partie différente de la caractéristique du cristal. On utilise une méthode de détection à puissance constante.

La détection est quadratique et le champ électrique E en un point x , situé à $\frac{\Delta x}{2}$ d'un minimum, s'exprime de la manière suivante en fonction des valeurs extrêmes de ce champ :

$$E^2 = E_M^2 \sin^2 \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g} + E_m^2 \cos^2 \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g}$$

soit :

$$\frac{1}{S} = \frac{E_m}{E_M} = \frac{\sin \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g}}{\left(\frac{E}{E_m} - \cos^2 \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g}\right)^{1/2}}$$

$$\text{Si } \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g} < 0,1 \quad , \quad \frac{1}{S} \approx \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g} .$$

En pratique, le guide présente une certaine impédance. Pour connaître le T.O.S. introduit par l'échantillon seul et éliminer la contribution du guide, on fait deux mesures successives. Le guide étant vide, on mesure un premier écart Δx_2 entre points d'égale puissance à une distance l du court-circuit (minimum repéré par la graduation N_a du banc de mesure). Puis avec l'échantillon, on mesure l'écart Δx_1 à une distance l' du court-circuit (minimum repéré par la graduation N_s).

On a :

$$\Delta x = \Delta x_1 - \frac{l'}{l} \Delta x_2$$

En fait, l et l' sont très voisins, et : $\Delta x \sim \Delta x_1 - \Delta x_2$.

4) M e s u r e d e x_0

x_0 est la distance du premier minimum du champ électrique au plan de séparation air-diélectrique. Pratiquement la sonde est assez éloignée de l'échantillon et ne pouvant faire une lecture directe de x_0 , on le détermine par une méthode de différence à partir d'un point arbitraire.

Le guide étant vide et court-circuité, on repère un minimum quelconque du champ électrique ; il correspond à l'indication N_a de l'échelle de lecture - $N_a = k \frac{\lambda_g}{2}$. Lorsqu'on introduit l'échantillon d'épaisseur d , on déplace la sonde vers la charge pour retrouver le minimum du champ électrique au point N_s - $N_s = x_0 + d + k' \frac{\lambda_g}{2}$.
D'où : $x_0 = N_s - N_a - d + (k - k') \frac{\lambda_g}{2}$.

En fait on ajoute à la quantité négative $(N_s - N_a - d)$ un nombre entier de demi-longueurs d'ondes pour que : $0 < x_0 < \lambda_g/2$.

II - L'APPAREILLAGE

1) L ' a p p a r e i l l a g e h y p e r f r é q u e n c e (figure 16).

- Le klystron peut fournir une puissance maximale de 100 mW dans

la gamme de fréquences 30.000 - 37.000 MHz. Une alimentation stabilisée fournit les tensions nécessaires au fonctionnement du klystron : tension cavité (2.250 V), tension réflecteur variable de 0 à 600 V. Le klystron est couplé au guide d'onde par une antenne pénétrant dans le guide. Un piston de court-circuit mobile permet de se placer dans les conditions d'adaptation optimales pour chaque fréquence. Le couplage du klystron au banc de mesures est réduit par un atténuateur fixe (atténuation fixée à 5 db).

- L'ondemètre à réaction assure un contrôle constant de la fréquence de travail. Il est placé en dérivation grâce à un coupleur directif qui prélève 1/10 de l'énergie incidente.

- On utilise un atténuateur étalonné dans la mesure du T.O.S.

- Dans le banc de mesure, une sonde mobile, d'enfoncement réglable, explore le champ dans le guide, et le signal détecté est étudié sur un galvanomètre. Un comparateur gradué au 1/100 mm permet de repérer les distances entre minima divers ou entre points d'égale puissance du système d'ondes stationnaires.

2) L a c e l l u l e (figure 17)

La cellule* est constituée par un tronçon de guide d'onde rectangulaire (longueur 15 cm, dimensions intérieures $a = 7,11$ mm et $b = 3,56$ mm), muni de brides de raccordement circulaires. Ce guide d'onde est entouré d'un manchon de cuivre dans lequel il peut coulisser, ce qui permet l'introduction de l'échantillon. Le diamètre intérieur du manchon est dans une première partie inférieur à celui de la bride, puis supérieur à ce dernier. Ainsi le guide peut se bloquer à l'intérieur du manchon. Le court-circuit terminal est réalisé par un cylindre de cuivre fileté, venant se visser dans le manchon et bloquant le guide dans sa position de travail.

* La cellule a été réalisée par M.Michel.

Une résistance chauffante est bobinée sur le manchon et isolée de celui-ci par une feuille de mica. La puissance disponible est de 50 watts. La cellule ainsi formée est placée dans une enceinte de cuivre. On utilise l'air liquide comme réfrigérant. La cellule est isolée, au point de vue thermique, du banc de mesures par une portion de guide en inconel. Un thermocouple, brasé à l'intérieur de la bride terminale à 0,5 mm du plan P, donne la température de la pastille.

III - TECHNIQUE DE MESURE - PRECISION

1) R é g l a g e s p r é l i m i n a i r e s

Nous étudions les variations de ϵ_f^* avec la température à fréquence fixe. Nous avons choisi comme fréquence de travail le maximum d'un mode de fonctionnement du klystron $f = 30.375$ MHz, $\lambda = 9,91$ mm. La fréquence étant fixée, nous avons adapté l'antenne d'émission en cherchant à obtenir la puissance maximum sur le galvanomètre lié à l'ondemètre. L'enfoncement de la sonde dans le guide fendu est réglé une fois pour toutes.

On mesure $\frac{\lambda_g}{2}$ par une détection à puissance constante. Quand on éloigne la sonde du premier minimum considéré, on abaisse la puissance par l'atténuateur variable ; à l'approche du second minimum on diminue l'atténuation. On a obtenu $\lambda_g = 13,82$ mm.

2) E t a l o n n a g e

La mesure de $\frac{1}{s}$ (ou Δx), comme celle de x_0 , demande un étalonnage préliminaire avec le guide vide court-circuité. Nous avons étudié le déplacement d'un minimum (repère N_a) et la variation de Δx_2 en fonction de la température ; on tient ainsi compte de la dilatation du guide. Il suffira pour chaque échantillon de conserver le même cycle de température et la même vitesse de variation que pour l'étalonnage.

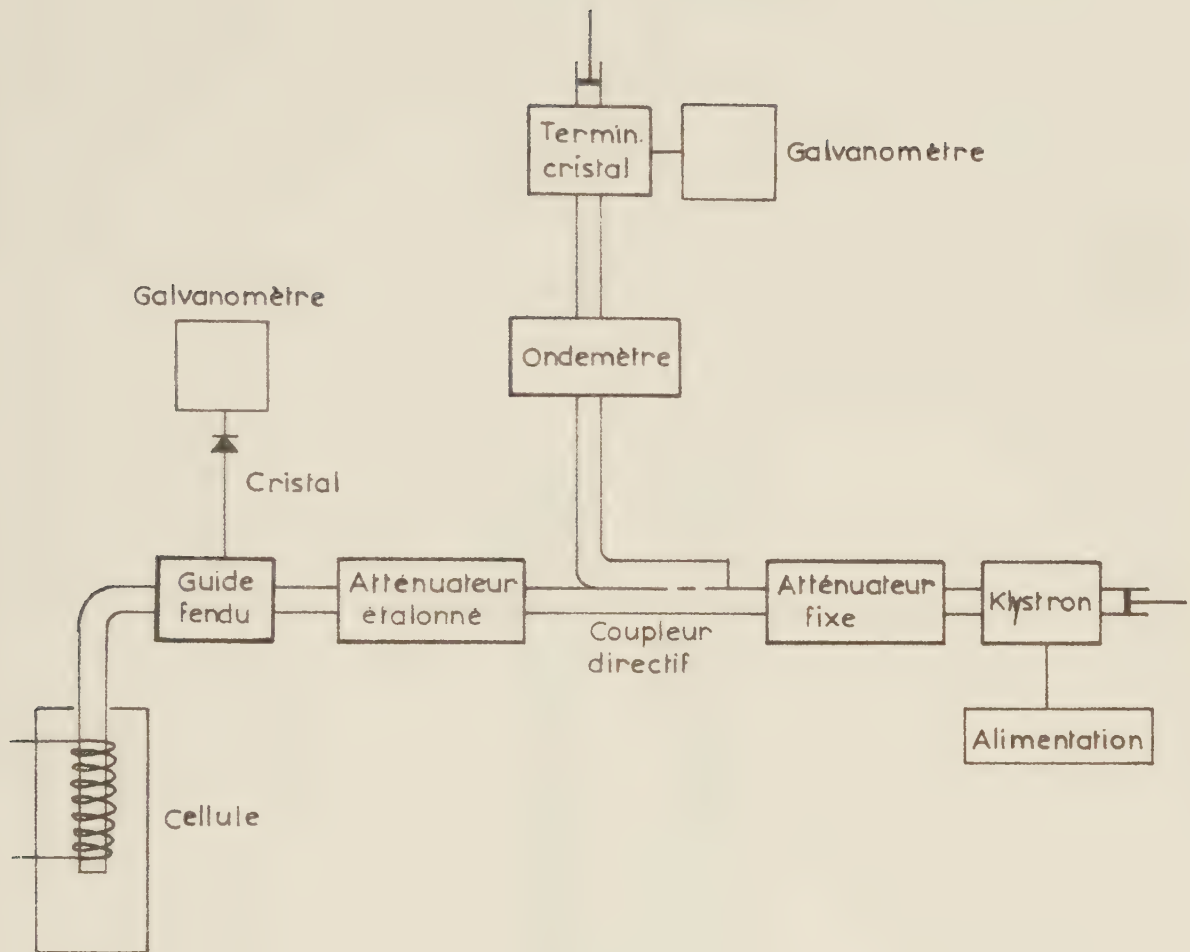


Figure. 16 schéma de l'appareillage utilisé à 30.000 MHz.

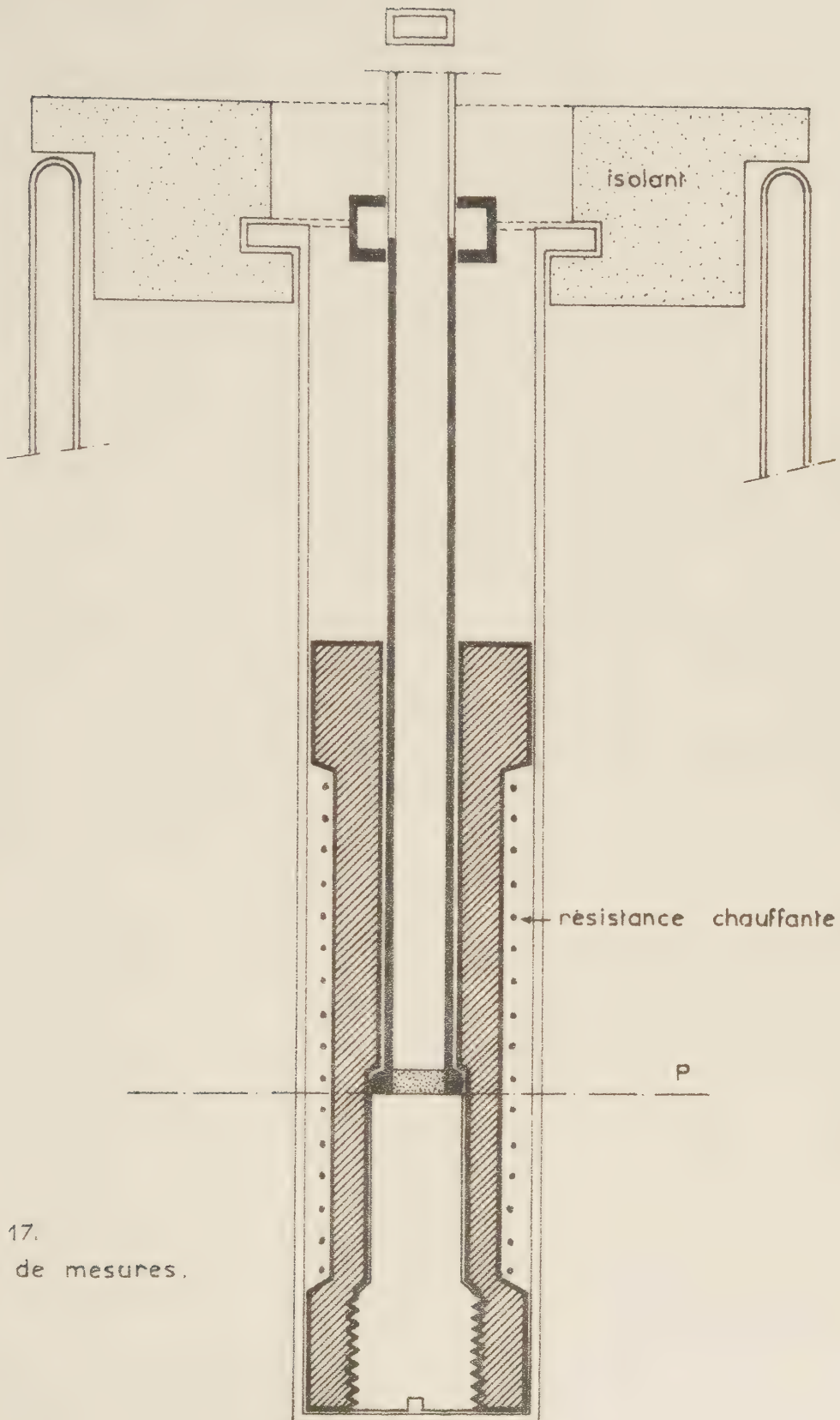


figure 17.
cellule de mesures.

Pour que la mesure de Δx_2 soit reproductible, il faut que les divers éléments de l'appareillage soient correctement alignés et éviter les tensions mécaniques sur les brides de jonction. Nous avons constaté qu'un mauvais alignement de la cellule et de la portion de guide en inconel conduisait à une augmentation d'environ 15 p.100 de Δx_2 . Aussi, après l'étalonnage nous ne démontons que le coude de liaison pour l'introduction des échantillons.

3) Les échantillons

Les poudres à étudier sont comprimées dans une matrice réalisée avec du guide rectangulaire, identique à celui de la cellule, dans lequel coulisseraient deux pistons ajustés à faces rectifiées. Nous disposons ainsi de pastilles rectangulaires aux dimensions exactes du guide, dont l'épaisseur varie de 0,7 à 1,8 mm.

L'échantillon est introduit dans le guide et on le soumet au cycle de température établi. On mesure le déplacement du minimum (repère N_s du banc de mesure) et le T.O.S., soit Δx_1 , pour une atténuation de 3 db. Avant chaque mesure, il faut ramener la fréquence à la valeur choisie en agissant sur la tension anodique ou sur la tension réflecteur du klystron.

4) Précision

- Valeurs absolues

La précision de la méthode dépend en partie des caractéristiques géométriques de l'échantillon, mais dans notre cas les erreurs expérimentales sont prédominantes.

Etant donné le mode de préparation des échantillons, nous ne tenons pas compte de la correction sur les dimensions transversales. Cette correction a été calculée par J.Lissayou (23) pour un guide "8 mm"



$$\epsilon_{\text{vrai}} = (\epsilon_{\text{mes.}} - 1) \frac{b'}{b} + 1$$

De plus nous ne ferons pas de correction d'épaisseur variable, les faces de l'échantillon étant sensiblement parallèles à 5 p.100 près. Nous négligerons aussi l'influence d'une lame d'air mince entre l'échantillon et le court-circuit.

Dans la méthode de Von Hippel (10), il est important de considérer le rapport de l'épaisseur au nombre de longueurs d'onde dans l'échantillon. Mandel et Marco (24) ont étudié l'influence de ce rapport et montré que dans tous les cas l'épaisseur optimale est : $d = (2n + 1) \frac{\lambda_g}{4 \sqrt{\epsilon_r'}}$, (avec $n = 0$ ou $n = 1$) correspondant à un déplacement des noeuds $\frac{x_0}{\lambda_g} = 0,25$. Toutefois, ils ont noté que dans les cas où $\epsilon_r' < 5$ et $\epsilon_r'' < 0,1$, les corrections sont inférieures à 2 p.100. Dans la série de mesures effectuées, nous avons selon les substances :

$$0,12 < \frac{d \sqrt{\epsilon_r'}}{\lambda_g} < 0,19$$

L'erreur sur la valeur absolue de la constante diélectrique est cependant de l'ordre de 8 p.100, les erreurs sur l'épaisseur, sur ϵ_r' et sur les positions N_a et N_s s'ajoutant dans la détermination de x_0 .

On ne peut donner qu'un ordre de grandeur des pertes. L'erreur atteint souvent 50 p.100 car Δx_1 et Δx_2 sont très voisins, les échantillons ayant des pertes faibles.

Les mesures seraient améliorées dans cette méthode par une meilleure stabilisation du klystron en fréquence, et par l'emploi d'un isolateur pour éliminer l'onde de retour.

- Valeurs relatives

Dans l'étude de la variation de ϵ_r' en fonction de la température, l'erreur est seulement de l'ordre de 3 p.100, les erreurs sur l'épaisseur et sur λ_g n'intervenant plus.

CHAPITRE V

R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

I - INTRODUCTION

- 1) Rappel des conditions expérimentales
- 2) Correction de densité

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES BASES

- 1) Bases puriques
- 2) Bases pyrimidiques

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES NUCLEOSIDES

- 1) Nucléosides du désoxyribose
- 2) Nucléosides du ribose

IV - OBSERVATIONS COMPLEMENTAIRES

I - INTRODUCTION

N.B. Dans ce chapitre, il sera toujours question de la constante diélectrique relative, bien que nous ne le précisions plus par l'indice "r".

1) R a p p e l d e s c o n d i t i o n s e x p é r i - m e n t a l e s

Pour exposer les résultats, compte tenu de la précision des diverses méthodes utilisées et du nombre d'échantillons de chaque substance étudiés, nous attacherons plus ou moins d'importance aux différentes séries de mesures.

Comme valeur de base de ϵ' , nous avons pris celle qui a été obtenue en basse fréquence, car cette mesure a été effectuée avec une précision satisfaisante, sous vide sec, et avec, pour chaque substance, plusieurs échantillons d'épaisseurs et de densités différentes. Puis nous avons regardé attentivement les variations de la constante diélectrique en fonction de la température à 740 MHz. Les résultats obtenus étaient confirmés en les comparant à ceux de la même étude faite à 30.000 MHz. Enfin nous comparons les valeurs de ϵ' trouvées en basse fréquence et à 740 MHz à celles obtenues à 10.000 MHz à la température ambiante et dans l'air.

Quelquefois nous avons constaté de légères différences en fonction de la fréquence que nous ne pouvons considérer comme sûres, ne connaissant pas l'état hygrométrique exact de l'échantillon au moment de la mesure. En effet, dans la méthode de la cavité résonnante ($\lambda = 3$ cm) et dans celle de Von Hippel ($\lambda = 8$ mm), les échantillons n'étaient ni sous vide, ni en atmosphère rigoureusement sèche. Cependant quelle que soit la manipulation, les pastilles étaient conservées sous vide sec avant d'être étudiées.

2) Correction de densité

L'exposé des valeurs observées de la constante diélectrique n'a un sens que si on précise la densité des échantillons. La densité d'une poudre microcristalline comprimée est inférieure à celle qu'aurait un monocristal. Plusieurs formules de correction ont été proposées à ce sujet ; les principales ont été comparées par Böttcher (25).

Soient d_0 et ϵ_0 , la densité et la permittivité du monocristal, et d et ϵ les valeurs correspondantes de la poudre cristalline. La relation la plus simple est basée sur l'additivité de la polarisation molaire :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \delta \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2}$$

δ étant la partie du volume total occupée par les microcristaux. Cette formule est évidemment approchée car elle suppose que le champ interne est égal au champ de Lorentz en chaque point de la poudre.

Böttcher obtint une relation plus exacte en considérant une particule sphérique de permittivité ϵ_0 entourée d'un diélectrique continu de permittivité ϵ :

$$\frac{\epsilon - 1}{3\epsilon} = \delta \frac{\epsilon_0 - 1}{\epsilon_0 + 2\epsilon} \quad (1)$$

Polder et Van Santen ayant montré que, pour de faibles valeurs de ϵ' , la forme des particules a peu d'influence, la formule de Böttcher donne une bonne approximation dans la plupart des cas.

Pour les échantillons considérés, la masse d'air enfermée dans une pastille étant négligeable devant la masse de la pastille, δ est simplement le rapport des densités : $\delta = \frac{d}{d_0}$. Ainsi la valeur théorique de la constante diélectrique sera supérieure à celle que nous donnons. Les densités ont été mesurées systématiquement à 1 p.100 près. Nous avons dû abandonner une grande partie des résultats obtenus à 30.000 MHz ; les échantillons se brisant quand on les sort de la cellule, leur porosité n'avait pu être mesurée.

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES BASES

1) Bases puriques

La purine, étudiée sur des échantillons d'épaisseurs et de densités variables, présente à 1 KHz une constante diélectrique $\epsilon' = 3,15$ pour une densité moyenne $d = 1,37$. Cette valeur est très peu influencée par des variations de densité dans la gamme $1,26 \leq d \leq 1,42$.

Nous avons constaté qu'à 740 MHz ϵ' augmentait légèrement avec la température (figure 18) tandis qu' ϵ'' diminuait. Ce résultat paraît confirmé à 30.000 MHz. De plus il semble qu'inversement ϵ' diminue quand la fréquence augmente :

$$f = 10.000 \text{ MHz} \quad \epsilon' = 3,07$$

$$f = 30.000 \text{ MHz} \quad \epsilon' = 2,90$$

Mais cette variation demeure à l'intérieur de l'incertitude sur la valeur absolue de ϵ' quand on passe d'une fréquence à l'autre.

La constante diélectrique de l'adénine ne présente pas dans la plage de fréquences et de températures étudiée de variations relatives supérieures à 4 p.100. Les résultats portant sur dix échantillons se groupent autour de la valeur suivante :

$$d = 1,35 \pm 0,03 \quad \epsilon' = 3,07 \pm 0,08 \quad \epsilon'' \sim 0,03$$

L'hypoxanthine, dans des conditions de pastillage identiques et avec une masse moléculaire voisine, est plus dense que l'adénine. La valeur de sa constante diélectrique est aussi plus élevée et varie sensiblement avec la densité. Ainsi sur plusieurs échantillons à 1 KHz, une variation relative de densité de 3 p.100 correspond à une variation de 4 p.100 de ϵ' pour l'hypoxanthine, tandis que pour l'adénine une variation de 4 p.100 de la densité n'entraîne qu'une variation de 1,5 p.100 de ϵ' .

En rapportant les valeurs de ϵ' à une même densité, nous n'avons observé aucun changement sensible en fonction des deux paramètres, fré-

quence et température.

$$d = 1,44 \quad \epsilon' = 3,49 \pm 0,18 \quad \epsilon'' \approx 0,07$$

Les résultats que nous avons obtenus pour la guanine sont moins nets que pour l'adénine. Ils portent sur une gamme de densités plus étendue. Les valeurs de ϵ' trouvées en basse fréquence quand d varie de 1,31 à 1,52 se groupent autour de :

$$\epsilon' = 3,55 \pm 0,15$$

Les variations de fréquence et de température n'entraînent aucune évolution reproductible et supérieure à 5 p.100 de la constante diélectrique.

La comparaison d'échantillons de xanthine et de guanine conduit à une conclusion analogue à celle que nous avons formulée plus haut en rapprochant l'hypoxanthine de l'adénine. La densité de la xanthine est plus élevée dans les mêmes conditions que celle de la guanine. Cependant sa constante diélectrique est analogue. Les valeurs de ϵ' trouvées sur des échantillons de densités voisines sont relativement étalées. A l'intérieur de cette incertitude, aucune variation en fonction de la température et de la fréquence n'a été constatée. Pour $d_m = 1,52$:

$$\epsilon' = 3,50 \pm 0,15$$

2) Bases pyrimidiques

De nombreuses mesures ont été effectuées sur la cytosine. Pour cette substance, la constante diélectrique ne varie ni avec la température ni avec la fréquence à l'intérieur de l'incertitude de mesures. Pour des valeurs de la densité comprises entre 1,30 et 1,38 :

$$\epsilon' = 3,69 \pm 0,10$$

L'uracile, dans des conditions de pastillage identiques, a une densité légèrement supérieure à celle de la cytosine. Nous avons trouvé des valeurs de ϵ' fort différentes selon les échantillons. Dans la gamme de densités $1,33 \leq d \leq 1,47$ en basse fréquence les valeurs de la constante diélectrique se répartissent selon

$$\epsilon' = 3,42 \pm 0,25$$

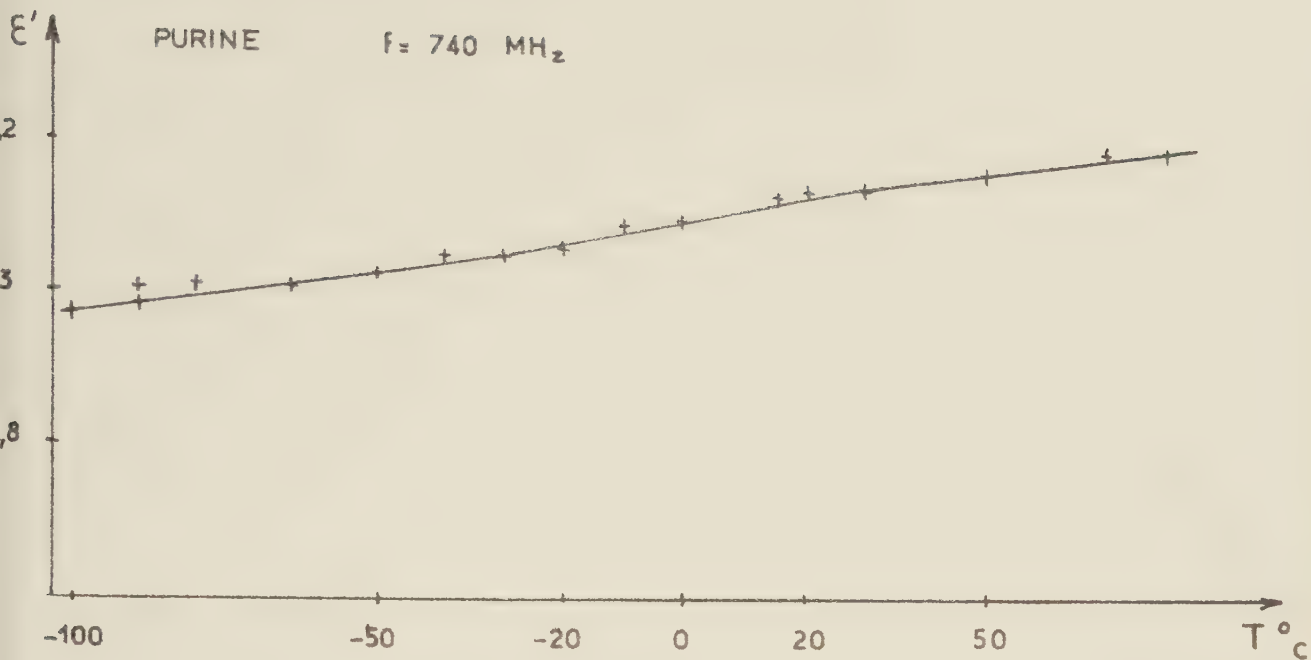


figure 18.

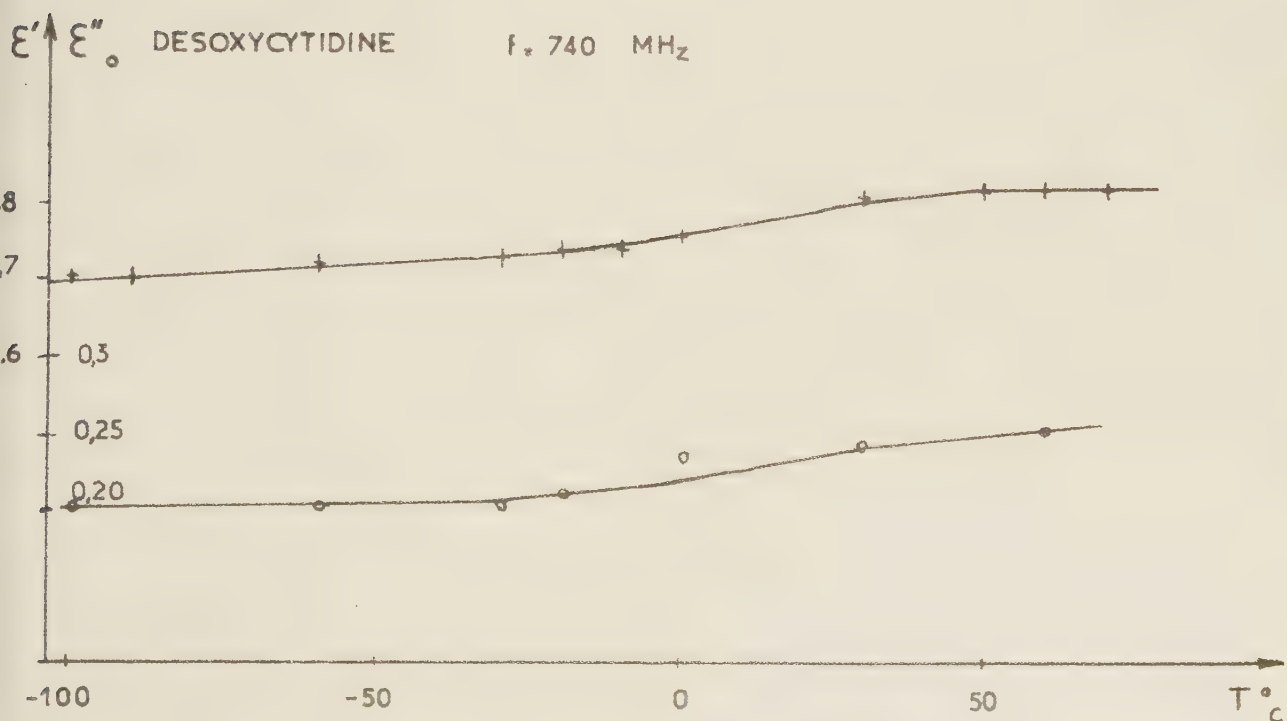


figure 19.

ϵ' ne présente pas de variations avec la température supérieures à 5 p.100. Etant donnée l'influence de la densité sur l'évaluation de ϵ' , nous ne pouvons pas conclure en ce qui concerne l'influence de la fréquence.

Comme la structure de l'uracile est connue, nous avons tenté de calculer la constante diélectrique du monocristal en utilisant la formule de Böttcher, soit :

$$\epsilon_{ou} = \frac{3\epsilon' \frac{d}{d_0} + 2\epsilon' (\epsilon' - 1)}{3\epsilon' \frac{d}{d_0} - (\epsilon' - 1)}$$

La densité du monocristal d_0 a été calculée d'après les données de G.S.Parry (7) ; on trouve :

$$d_0 = 1,62$$

D'après les calculs effectués pour plusieurs échantillons différents à 1 KHz, on trouve :

$$\epsilon' = 3,95 \pm 0,20$$

La constante diélectrique de la thymine est beaucoup plus faible que celle des deux autres bases pyrimidiques ; comme les précédentes, elle n'évolue pas sensiblement avec les paramètres étudiés.

$$1,30 \leq d \leq 1,39 \quad \epsilon' = 2,96 \pm 0,14$$

Les constantes diélectriques des diverses bases mesurées à 25°C et à 1 KHz, sont rassemblées dans le tableau A.

TABLEAU A

Substance	Densité	Constante diélectrique
		t = 25°C f = 1 KHz
PURINE	1,37	3,15 ± 0,15
ADENINE	1,35	3,07 ± 0,08
HYPOXANTHINE	1,44	3,49 ± 0,18
GUANINE	1,45	3,55 ± 0,15
XANTHINE	1,53	3,50 ± 0,15
CYTOSINE	1,31	3,65 ± 0,10
URACILE	1,44	3,45 ± 0,20
THYMINE	1,33	2,95 ± 0,14

III - RESULTATS EXPERIMENTAUX CONCERNANT LES NUCLEOSIDES

Les nucléosides étant des substances qui absorbent de la vapeur d'eau, les valeurs de ϵ' obtenues à 3 cm sont incertaines. Les résultats qui suivent portent sur un nombre d'échantillons moindre que pour les bases car nous ne disposons, en général, que d'une quantité restreinte de substance.

1) Nucléosides du désoxyribose

La désoxyadénosine, la thymidine, et la désoxyuridine, à densité égale, ont des constantes diélectriques du même ordre et relativement faibles. La thymidine est difficile à pastiller et les échantillons obtenus ne sont pas très homogènes.

La désoxyuridine a été étudiée seulement à la température ambiante en basse fréquence et à 10.000 MHz.

$$d = 1,37 \qquad \epsilon' = 3,04 \pm 0,12$$

La constante diélectrique de la désoxyadénosine et de la thymidine ne s'écartent pas de plus de 3 p.100 des valeurs suivantes quand la température varie de -100°C à $+80^{\circ}\text{C}$.

$$\text{désoxyadénosine} : d = 1,36. \qquad \epsilon' = 2,95 \pm 0,10$$

$$\text{thymidine} : d = 1,33 \qquad \epsilon' = 2,90 \pm 0,15$$

Nous avons constaté sur la désoxycytidine une augmentation reproductible de ϵ' et ϵ'' quand la température de l'échantillon augmente. La pente de la courbe $\epsilon'(T)$ (figure 19, page 95) est faible mais confirmée à 30.000 MHz. La constante diélectrique de la désoxycytidine est nettement plus élevée que celle des nucléosides précédents :

$$d = 1,40 \qquad \epsilon' = 3,75 \pm 0,15$$

Pour la désoxyguanosine, la variation de ϵ' et ϵ'' avec la température est plus importante et dans le même sens que pour la désoxycytidine (figure 20). De plus il semble que la constante diélectrique évolue avec

la fréquence. Pour une densité moyenne $d = 1,44$, nous avons obtenu :

$$\text{à } 1 \text{ KHz} \quad \epsilon' = 3,72$$

$$\text{à } 10.000 \text{ MHz} \quad \epsilon' = 3,45$$

soit une variation relative de 10 p.100 ; nous n'avons pas exploré la gamme H.F., ce qui aurait pu confirmer le résultat.

2) Nucléosides du ribose

La cytidine et l'uridine sont très difficiles à pastiller. Ainsi pour la cytidine, dont on connaît la structure, il aurait été intéressant de déterminer avec précision la constante diélectrique. Mais nous n'avons jamais obtenu d'échantillon suffisamment correct pour extrapoler la valeur de ϵ' pour un monocristal. La densité théorique a été calculée d'après les données de S.Furberg (8) ; on trouve $d_0 = 1,53$.

La cytidine et l'adénosine ont seulement été étudiées à la température ambiante à 1 KHz et à 10.000 MHz. Pour la cytidine ϵ' est très imprécis :

$$d_m = 1,41 \quad \epsilon' = 3,02 \pm 0,20$$

La constante diélectrique de l'adénosine est, pour $d = 1,42$,

$$\epsilon' = 2,94 \pm 0,10$$

Cette valeur est à rapprocher de celle de la constante diélectrique de la désoxyadénosine.

De même les valeurs de la permittivité de l'uridine et de la désoxyuridine sont analogues. Les résultats trouvés pour l'uridine sont fortement influencés par les variations de densité :

$$d_m = 1,34 \quad \epsilon' = 3,06 \pm 0,20$$

La constante diélectrique de l'uridine ne varie pas quand on soumet un échantillon de cette substance à une variation de température de -100°C à $+100^\circ\text{C}$.

Dès les premières mesures effectuées sur la guanosine, nous avons constaté un gros écart entre les résultats obtenus en basse fréquence

et à 10.000 MHz.

$$f = 1 \text{ KHz} \quad \epsilon' = 5,38$$

$$f = 10.000 \text{ MHz} \quad \epsilon' = 3,80$$

Aussi nous avons étudié soigneusement l'évolution de ϵ' et ϵ'' à 740 MHz en répétant plusieurs fois le cycle des variations thermiques pour un même échantillon. Nous avons obtenu les résultats reportés sur les courbes de la figure 21, qui sont reproductibles pour des échantillons d'épaisseurs différentes.

Dans le domaine de températures -10°C , $+50^{\circ}\text{C}$, la pente de la courbe $\epsilon'(T)$ est nettement supérieure à celle de cette même courbe dans la zone de température -100°C , -10°C . Puis au-dessus de 60°C , ϵ' varie lentement avec une pente très voisine de celle obtenue aux basses températures. On constate un changement de pente analogue pour la courbe $\epsilon''(T)$. ϵ'' varie peu jusqu'à -10°C , puis ensuite augmente rapidement quand la température augmente. Bien que, comme nous l'avons vu, l'admittancemètre ne donne pas la valeur absolue de ϵ' avec une bonne précision, en variation relative la valeur de ϵ'' est multipliée par 10 quand la température augmente de -100°C à $+100^{\circ}\text{C}$. De même ϵ'' augmente avec la fréquence ; la valeur obtenue en B.F. ($\text{tg } \delta \sim 0,002$) est bien inférieure à celle obtenue à 740 MHz ($\text{tg } \delta \sim 0,06$).

Comme nous n'avons pas étudié la guanosine dans la gamme de fréquences comprise entre 1 KHz et 740 MHz, nous ne pouvons tracer le diagramme complet de la variation de ϵ' en fonction de f . Dans le tableau B nous donnons les valeurs de ϵ' pour les 3 fréquences étudiées dans le cas d'une densité moyenne $d = 1,51$.

Nous avons regroupé dans le tableau C les valeurs des constantes diélectriques des nucléosides, en rapprochant les nucléosides dérivés de la même base.

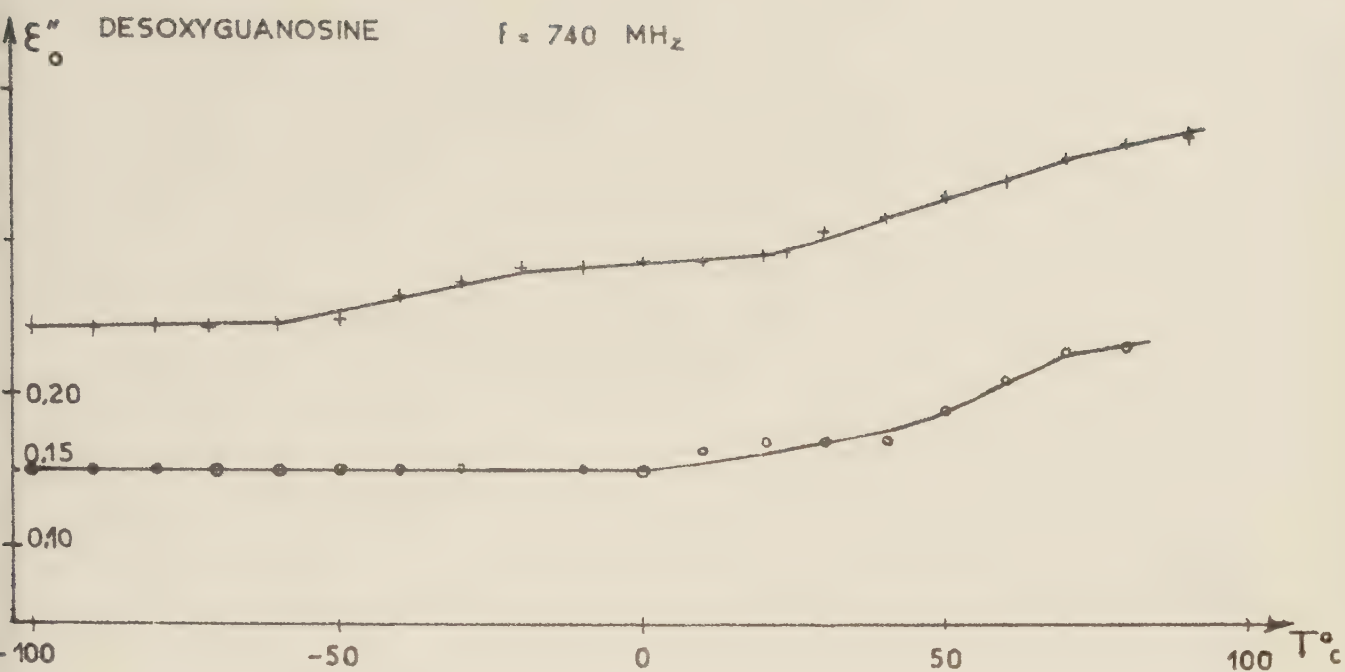


figure 20.

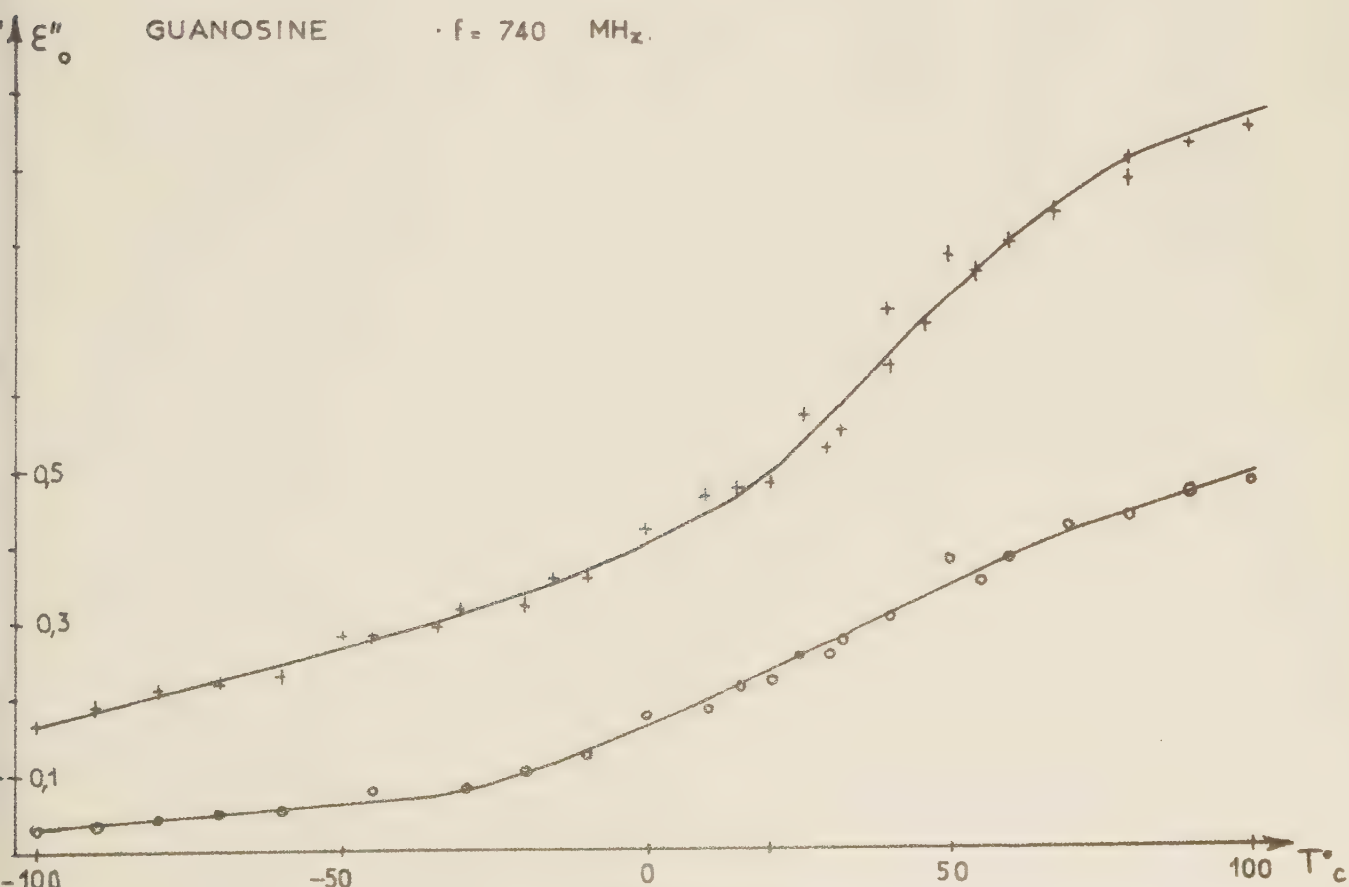


figure 21.

TABLEAU B

Fréquence	ϵ' à 25°C
1 KHz	$5,20 \pm 0,30$
740 MHz	$4,15 \pm 0,20$
10.000 MHz	$3,80 \pm 0,16$

TABLEAU C

SUBSTANCE	DENSITE	$t = 25^{\circ}\text{C}$ $f = 1 \text{ KHz}$
		CONSTANTE DIELECTRIQUE
DESOXYADENOSINE	1,36	$2,95 \pm 0,10$
ADENOSINE	1,42	$2,94 \pm 0,10$
DESOXYGUANOSINE	1,44	$3,72 \pm 0,15$
GUANOSINE	1,51	$5,20 \pm 0,25$
DESOXYCYTIDINE	1,40	$3,75 \pm 0,15$
CYTIDINE	1,41	$3,02 \pm 0,20$
DESOXYURIDINE	1,37	$3,04 \pm 0,12$
URIDINE	1,34	$3,06 \pm 0,20$
THYMIDINE	1,33	$2,90 \pm 0,15$

IV - OBSERVATIONS COMPLEMENTAIRES

- La thiamine ou vitamine B₁ ne rentre pas dans la classification précédente (bases, nucléosides). La constante diélectrique de la thiamine ne présente aucune variation, ni avec la température ni avec la fréquence, supérieure à 4 p.100. Elle est évaluée, pour une densité moyenne $d_m = 1,30$ à :

$$\epsilon' = 3,73 \pm 0,15$$

- Nous avons noté au cours de cet exposé que certains nucléosides étaient difficiles à pastiller. Il s'agit des nucléosides des bases pyrimidiques, à l'exception de la désoxycytidine. En revanche, les nucléosides des bases puriques -adénine et guanine- donnent des pastilles homogènes et parfaitement nettes.

- Enfin nous avons constaté que les nucléosides, sur lesquels aucune résonance piézoélectrique n'a été décelée par MM.Mesnard et Vasilescu (26), (27), sont précisément ceux qui ont une constante diélectrique plus élevée et variable avec la température : la désoxycytidine, la désoxyguanosine et la guanosine. Les autres nucléosides étudiés sont tous piézoélectriques.

CHAPITRE VI

ESSAI D'INTERPRETATION

I - GENERALITES

II - LES BASES

III - LES NUCLEOSIDES

I - GENERALITES

La polarisation totale P d'une substance s'exprime par la somme de trois termes :

- la polarisation d'orientation P_M due à l'intervention des dipôles.
- la polarisation atomique ou ionique P_A due aux mouvements d'atomes ou d'ions.
- la polarisation électronique P_E due aux déplacements d'électrons par rapport au noyau.

$$P = P_M + P_A + P_E$$

La polarisation totale P est reliée à la constante diélectrique d'un corps de masse moléculaire M et de densité d par l'équation de Clausius-Mossotti :

$$P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

P a les dimensions d'un volume.

Aux fréquences optiques, la polarisation totale se confond avec la réfraction molaire :

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

n étant l'indice de réfraction. C'est l'équation de Lorentz - Lorentz. On peut l'écrire sous la forme suivante :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum N_k \alpha_k$$

N_k étant le nombre de molécules de la catégorie k par cm^3 avec une polarisabilité α_k .

Si l'indice est mesuré pour la raie D du sodium ($\lambda = 5893 \text{ \AA}$), à une fréquence bien supérieure aux fréquences d'absorption de la polarisation atomique, on caractérise la réfraction molaire correspondante par R_D . Pour atteindre la polarisation électronique à partir de cette valeur, il faut extrapoler R_D , c'est-à-dire n_D , à la longueur d'onde infinie par les formules de dispersion de Cauchy ou de Sellmeyer

$$R_\infty = P_E.$$

La formule de Lorentz-Lorentz exprimée en fonction des polarisabilités montre les propriétés d'additivité de la réfraction molaire. Ainsi la réfraction molaire d'un composé est regardée comme la somme des réfractions des atomes le constituant ; de plus, on a déterminé des "réfractions" correspondant aux doubles et triples liaisons. Par cette méthode, en ajoutant les réfractions des atomes et celles qui sont attribuées aux liaisons, on obtient avec une bonne précision la réfraction molaire d'un composé.

Pour évaluer les réfractions des substances étudiées, nous avons utilisé les valeurs de réfractions de groupes d'électrons calculées par C.P.Smyth (28) et Warrick (29) pour la raie D du sodium. Les réfractions suivantes sont exprimées en cm^3 .

C - H	1,70	C - O	1,51
C - C	1,21	C = O	3,42
C = C	4,15	O - H	1,73
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \text{N} \diagdown \text{C} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	4,81	N - H	1,81
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \text{N} \diagdown \text{H} \\ \diagdown \text{H} \end{array}$	5,13	C = N	3,90
$\begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \text{N} \diagdown \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$	4,65	C $\equiv$ N	4,95
		C - N	1,54

Il n'y a pas dans ce cas à faire intervenir d'autres contributions.

II - LES BASES

Nous avons groupé dans le tableau D les valeurs des réfractions molaires R_D calculées pour les bases par le moyen que nous venons d'exposer et les valeurs de la polarisation totale molaire P calculées d'après la formule de Clausius-Mossotti à partir des données expérimentales. Les valeurs de P sont les valeurs moyennes obtenues en considérant plusieurs échantillons ; elles tiennent compte de la porosité. Leur estimation est cependant approchée, étant donnée l'erreur expéri-

mentale commise sur ϵ' . Dans la dernière colonne du tableau nous avons reporté les différences $P-R = \Delta P$, qui donnent en principe l'ordre de grandeur des contributions non électroniques à la polarisation. En fait, elles doivent être un peu plus élevées car, si l'on extrapole R_D vers les longueurs d'onde infinies, la valeur P_E de la polarisation électronique obtenue sera inférieure à R_D .

TABLEAU D

SUBSTANCE	R_D		P	ΔP
	Lactime	Lactame		
PURINE	31,59		38	6,4
ADENINE	35,02		42	7
HYPOXANTHINE	33,13	32,68	43	10
GUANINE	36,56	36,11	48	12
XANTHINE	34,67	33,77	45	11
CYTOSINE	28,01	27,56	37,5	9,5
THYMINE	30,73	29,83	37,5	7,5
URACILE	26,12	25,22	36	10

D'après ce tableau, en première approximation, les plus faibles valeurs de ΔP correspondent aux bases dont la constante diélectrique est relativement faible : purine, adénine, thymine.

Etant données les structures de l'uracile (7) et de l'hypochlorure de guanine (30), il semble que d'une façon générale, les molécules considérées sont liées dans le solide par des ponts hydrogène. Il est connu que la contribution d'une liaison hydrogène à la réfraction molaire R_D est faible (inférieure à 1 cm^3). Mais on peut admettre une contribution plus importante à la polarisation molaire P. Les autres mécanismes non électroniques sont certainement peu importants ; la polarisation atomique usuelle ne peut intervenir que pour quelques cm^3 . Quant à la polarisation dipolaire, elle donnerait des valeurs de P plus

élevées si elle intervenait nettement ; mais les dipôles sont généralement bloqués dans l'état solide. On n'a d'ailleurs pas mis en évidence (sauf pour la purine) des variations en fonction de la température et de la fréquence qui auraient caractérisé une contribution dipolaire appréciable. En définitive, une interprétation des variations de ΔP d'une base à l'autre peut se fonder essentiellement sur la polarisation due aux liaisons hydrogène, la polarisation atomique des molécules étant du même ordre pour toutes les substances considérées.

L'augmentation de la constante diélectrique de la guanine par rapport à celle de l'adénine pourrait ainsi s'expliquer par un plus grand nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires greffées sur le radical hydroxyle de la guanine. En comparant les résultats obtenus pour la cytosine ou l'uracile et la thymine, il semble que le radical méthyl- CH_3 caractérisant la thymine gêne, par son encombrement dans le cristal, la formation de liaisons hydrogène sur le radical hydroxyle voisin. Or dans un monocristal d'uracile, les molécules sont unies par des liaisons hydrogène greffées sur le radical $\text{C} = \text{O}$.

En comparant maintenant les bases du point de vue de leur couplage sélectif dans la molécule d'A.D.N., on constate que le couple de bases adénine-thymine (A-T) correspond à l'association de deux corps de constantes diélectriques faibles, tandis que le couple cytosine-guanine (C-G) correspond à des constantes diélectriques élevées. La liaison C-G fait précisément intervenir un nombre de liaisons hydrogène plus élevé que la liaison A-T ; d'après des études structurales, Rich (31), Pauling et Corey (32) en ont attribué deux au couple A-T et trois au couple C-G.

Dans le même ordre d'idées, il est normal que ce soit la purine qui donne la plus basse valeur de ΔP . La légère augmentation de ϵ' avec la température se rattacherait à une plus grande amplitude des déplacements atomiques possibles quand on élève la température. Elle serait surtout due à l'augmentation de la polarisation atomique quand la température s'élève, car dans la purine les liaisons hydrogène n'existent pratiquement pas. Aux basses températures, l'incrément ΔP serait très faible

pour la purine.

L'interprétation peut difficilement être poussée plus loin si l'on remarque que la formule de Clausius-Mossotti, qui est à la base du calcul de P, n'est certainement pas valable pour les corps considérés, le champ local différant nettement du champ simplifié utilisé pour l'établissement de la formule.

III - LES NUCLEOSIDES

Nous avons aussi calculé pour les nucléosides la valeur de la polarisation totale $P = \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{d}$ déduite de nos mesures et la valeur théorique R_D de la réfraction molaire (tableau E). Compte tenu de la précision des mesures de ϵ' , la différence ΔP indiquée n'est qu'un ordre de grandeur.

TABLEAU E

NUCLEOSIDES	P	R_D	ΔP
DESOXYADENOSINE	72,7	61,10	11,6
ADENOSINE	70,2	62,64	7,5
DESOXYGUANOSINE	87,1	62,64	24,4
GUANOSINE	109,3	64,18	45,1
DESOXYCYTIDINE	77,5	53,64	24
CYTIDINE	69	55,18	13,8
DESOXYURIDINE	79,3	51,30	28
URIDINE	72,6	52,84	19,7
THYMIDINE	75,2	56,53	18,7

On voit tout de suite que ΔP est en moyenne sensiblement plus élevée que pour les bases. On ne doit pas l'attribuer entièrement à la polarisation atomique et à la polarisation due aux liaisons hydrogène. Il faut faire intervenir une polarisation d'orientation ; le phénomène est particulièrement marqué pour la guanosine. Ceci est confirmé par le fait que les valeurs les plus élevées de ΔP correspondent aux nucléosides pour lesquels on a constaté expérimentalement une variation

de ϵ' et ϵ'' avec la température : désoxycytidine, désoxyguanosine, guanosine. La désoxyuridine présente aussi un ΔP élevé ; nous ne l'avons pas étudiée en fonction de la température. Pour les substances que nous citons ci-dessus, les déplacements des dipoles semblent être liés à des temps de relaxation assez longs. La croissance de ϵ' et ϵ'' quand la température croît est alors logique. L'influence de la fréquence corrobore également cette explication puisque ϵ' diminue quand la fréquence augmente.

Dans le cas de la guanosine, les variations étaient particulièrement nettes et le phénomène de relaxation plus visible. Nous n'avons pas obtenu pour la courbe $\epsilon''(T)$ le maximum caractéristique ; il peut être masqué par d'autres effets ou correspondre à une température supérieure au maximum utilisé, qui ne saurait être dépassé sans risque de dissociation de la guanosine. L'influence de la fréquence est caractéristique.

Dans les nucléosides, le plan du sucre est perpendiculaire au plan du cycle pyrimidique. Ce fait a été vérifié pour la cytidine, dont on connaît la structure précise, et semble exact pour la guanosine et la désoxyguanosine d'après les premières investigations (33). Il paraît possible d'envisager avec de telles structures des phénomènes d'orientation dipolaire portant sur une partie de la molécule. La polarisation dipolaire peut également provenir de sauts de particules chargées, par exemple des protons. Les structures des nucléosides étant assez voisines, on ne voit pas pourquoi les différences dans les comportements sont aussi marquées. Il faudrait en déduire qu'une partie fort limitée de la molécule est concernée bien que le temps de relaxation soit élevé. Ainsi la comparaison des formules chimiques de la désoxyguanosine et de la guanosine suggère que le radical hydroxyle du ribose, substitué à l'hydrogène correspondant du désoxyribose, est responsable de l'accroissement très net de P quand on passe de la désoxyguanosine à la guanosine.

DEUXIEME PARTIE

E T U D E D E S O L U T I O N S D A N S L ' E A U

CHAPITRE VII

ESSAI DE LA METHODE D'ABSORPTION TOTALE

I - PRINCIPE DE LA METHODE

II - APPAREILLAGE ET MESURES EFFECTUEES A 10.000 MHz

- 1) Appareillage
- 2) Technique des mesures
- 3) Mesures effectuées

La méthode d'absorption totale est souvent utilisée pour déterminer la constante diélectrique de liquides à fortes pertes (34), (19), (35).

I - PRINCIPE DE LA METHODE

La méthode de Von Hippel, exposée dans le chapitre IV, est basée sur le fait que l'onde incidente, après pénétration dans le milieu (2), se réfléchit sur le court-circuit terminal, puis est retransmise dans le milieu (1). Si le milieu (2), que l'on se propose d'étudier, présente de fortes pertes (cas des liquides) et remplit le guide sur une longueur suffisante, l'atténuation de l'énergie transmise est totale. L'impédance d'entrée $Z(0)$ de la cellule atteint alors sa valeur limite. On peut considérer, dans ce cas, que la cellule a une longueur infinie et la quantité $\frac{Z(0)}{Z_1}$ mesurée est le rapport des impédances caractéristiques du guide avec et sans liquide ; soit, en utilisant les mêmes notations que dans le chapitre IV :

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{Z(0)}{Z_1}$$

Le milieu (1) est l'air dont les pertes sont négligeables. La relation entre impédances et constantes de propagation des deux milieux est :

$$\frac{Z_2}{Z_1} = \frac{Y_1}{Y_2} = j \frac{2\pi}{\lambda_g} \frac{1}{Y_2}$$

d'où :

$$Y_2 = j \cdot \frac{2\pi}{\lambda_g} \frac{Z(0)}{Z_1}$$

La constante diélectrique complexe ϵ^* de la substance (2) est liée à la constante de propagation dans cette substance par la relation fondamentale :

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2} - \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 Y_2^2$$

soit :

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2} + \left(\frac{\lambda}{\lambda_g}\right)^2 \left[\frac{Z_1}{Z(0)}\right]^2$$

$\frac{Z(0)}{Z_1}$ s'exprime en fonction des quantités mesurées "s" (taux d'ondes

stationnaires) et " x_0 " (déplacement des noeuds). D'où :

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \frac{\lambda^2}{\lambda_c^2} + \left(\frac{\lambda}{\lambda_g}\right)^2 \left[\frac{1 - \frac{j}{s} \operatorname{tg} \frac{2\pi x_0}{\lambda_g}}{\frac{1}{s} - j \operatorname{tg} \frac{2\pi x_0}{\lambda_g}} \right]^2$$

Cette méthode conduit à des calculs plus simples que la méthode générale de Von Hippel.

Remarques

1 - Onde T.E.M.

Dans le cas d'une onde T.E.M., guidée dans une ligne coaxiale, la formule précédente se simplifie :

$$\frac{\epsilon^*}{\epsilon_0} = \left[\frac{Z_C}{Z(0)} \right]^2$$

On peut aussi exprimer ϵ^* en fonction du coefficient de réflexion complexe à la surface de séparation des deux milieux :

$$r_0 = \frac{1 - \sqrt{\epsilon^*}}{1 + \sqrt{\epsilon^*}}$$

La formule est analogue à celle de la propagation dans l'espace libre.

2 - Limites d'emploi de la méthode

J.C.Lestrade (19) a analysé les limites d'emploi de cette méthode, qu'il a appliquée en ondes décimétriques, avec un appareillage coaxial.

Pour un rapport donné $\frac{h}{\lambda}$ de la hauteur de la cellule à liquide à la longueur d'onde, on trace dans le plan complexe (ϵ' , ϵ'') trois courbes. La première sépare le plan en deux régions où l'onde est ou n'est pas totalement absorbée. Une courbe limite supplémentaire fait intervenir la précision des mesures : il faut que le déplacement des noeuds, x_0 , quand on remplace le court-circuit par la surface de séparation air-liquide, soit mesurable dans de bonnes conditions, c'est-à-dire supérieur à une valeur donnée dépendant essentiellement de la sensibilité de l'appareillage. Enfin pour obtenir une précision correcte sur ϵ' , il faut que $\operatorname{tg} \delta$ ne dépasse pas une valeur limite supérieure. Lestrade trace ainsi un

un polygone curviligne et, pour un rapport $\frac{h}{\lambda}$ donné, la méthode d'absorption totale permet de déterminer avec précision la constante diélectrique d'une substance si le point figuratif correspondant est à l'intérieur du polygone.

II - APPAREILLAGE ET MESURES EFFECTUEES A 10.000 MHz

1) Appareillage

Nous avons essayé cette méthode à 10.000 MHz. Le liquide est placé dans un guide d'ondes rectangulaire court-circuité de 8 cm de longueur. Une mince lame de mica (0,02 mm) sépare le liquide à étudier de l'air, évitant la formation d'un ménisque.

Le schéma d'appareillage est représenté sur la figure 22. Le générateur est un klystron 2K25 ; lui sont associés les éléments classiques d'un banc de mesures : isolateur à ferrite, atténuateur étalonné, ondemètre à absorption, décrits dans le chapitre III. Dans le guide fendu de mesures, la position de la sonde est repérée au 1/10 mm. Le signal détecté par un cristal 1N23B, est étudié sur un galvanomètre.

2) Technique des mesures

On procède de la même manière que dans la méthode de Von Hippel. On fait une étude préliminaire avec une plaque de court-circuit à la place de la lame de mica. La fréquence de mesure étant choisie (9.550 MHz) et les réglages annexes d'adaptation effectués, on repère la position des noeuds du système d'ondes stationnaires. Puis on détermine le T.O.S. à vide en mesurant la distance Δx entre les deux points où la puissance est le double de celle qui correspond au minimum ($s = \frac{\pi \Delta x}{\lambda_g}$).

Pour déterminer le déplacement x_0 des noeuds produit par le liquide, on repère la position des noeuds du nouveau système d'ondes stationnaires formé dans le guide terminé par la substance étudiée ; puis on mesure le T.O.S. de ce système.

3) M e s u r e s e f f e c t u é e s

Nous avons contrôlé l'appareillage avec de l'eau déionisée. Une épaisseur de 2 cm d'eau suffit à absorber l'onde et, avec la cellule utilisée, nous remplissons donc les conditions d'absorption totale.

Nous avons obtenu pour l'eau les résultats suivants :

$$\epsilon_r' = 57$$

$$\epsilon_r'' = 17,2$$

Les valeurs données par Von Hippel pour cette fréquence sont :

$$\epsilon_r' = 55,1$$

$$\epsilon_r'' = 29,48$$

L'étude de solutions de cytosine (3 g/l) et de thiamine (4 g/l) n'a pas permis de déceler un déplacement des noeuds différent de celui produit par l'eau seule. L'appareillage n'est pas suffisamment sensible pour mettre en évidence les faibles variations de la constante diélectrique qui sont obtenues quand on remplace l'eau par une solution diluée.

Remarque - Comme nous disposions d'une ligne coaxiale fendue dans laquelle la position de la sonde est repérée aussi au 1/10 mm, nous avons pensé qu'à une longueur d'onde supérieure nous pourrions mieux apprécier les variations de ϵ^* . Mais pour une longueur de cellule raisonnable (20 cm) à 1.000 MHz, la méthode d'absorption totale n'est pas applicable à l'eau. Le point correspondant à l'eau est à l'extérieur de la courbe limite de validité de la méthode tracée dans le plan (ϵ' , ϵ'').

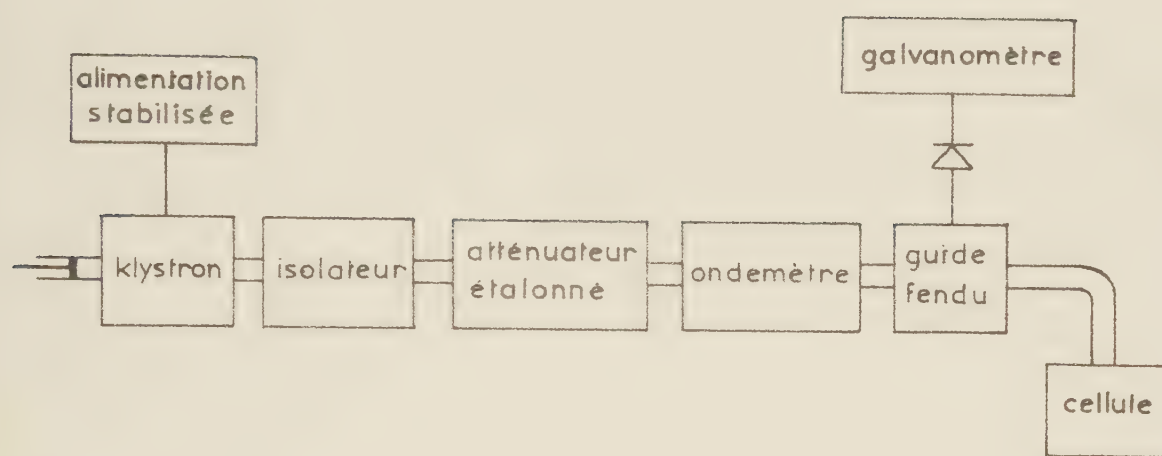


figure 22. Appareillage utilisé pour la méthode d'absorption totale.

CHAPITRE VIII

M E S U R E S E N H A U T E F R E Q U E N C E

I - DISPOSITIF D'ETUDE

- 1) Cellule à liquides
- 2) Pont d'impédances

II - RESULTATS RELATIFS A DES SOLUTIONS DE BASES DANS L'EAU

III - ETUDE DE SOLUTIONS DE THIAMINE DANS L'EAU

- 1) Variations en H.F. en fonction de la fréquence
- 2) Variations en B.F. en fonction de la fréquence
- 3) Variations en fonction de la température en H.F.

IV - ESSAI D'INTERPRETATION

Les bases ne sont pas solubles dans les solvants organiques non polaires usuels mais les bases pyrimidiques sont légèrement solubles dans l'eau. Nous avons étudié sommairement ces solutions.

I - DISPOSITIF D'ETUDE

1) Cellule à liquides

La cellule de mesures utilisée est représentée sur la figure 23. Le liquide est introduit entre deux conducteurs cylindriques coaxiaux (a) et (b). Les deux électrodes sont isolées par une bague de téflon (d) de même axe, rentrée à force sur l'électrode centrale. L'ensemble rigide des pièces (b-c-d-) rentre avec frottement dur dans le cylindre (a). Grâce à un ressort de rappel fixé à la fiche (e), les deux parties (a) et (c) de l'électrode externe sont toujours dans la même position relative.

Nous n'avons pas prévu d'anneau de garde à l'extrémité supérieure du condensateur cylindrique ; ceci n'a pas une grande importance pour l'étude comparative que nous avons faite ; il suffit d'observer toujours les mêmes conditions de remplissage. Le volume utile de la cellule est un peu inférieur à 4 cc. Une rainure sur la pièce (c) permet de chasser le liquide superflu.

2) Pont d'impédances

Pour mesurer les impédances des solutions étudiées, nous avons utilisé, dans la gamme de fréquences -100 KHz à 4 MHz- le pont d'impédances General Radio type 916 AL. Ce pont est alimenté par un générateur H.F. ; le signal de déséquilibre est reçu par un récepteur hétérodyne, puis étudié sur un oscilloscope.

Avec ce pont on détermine la résistance R et la réactance X de l'impédance branchée aux bornes. En fait, l'une des bornes du pont est à la masse, la seconde liée à un câble fourni avec le pont, contenant un élément résistif du pont. Aussi on procède par une méthode de

différences ; on établit un équilibre initial avec l'extrémité du câble reliée à la masse. Puis un second équilibre avec l'impédance inconnue est obtenu pour des valeurs R_e et X_e . Dans ce second équilibre, la capacité au sol du câble de liaison (résistance X_a) est en parallèle sur la capacité mesurée. Aussi l'impédance inconnue est, en tenant compte de cette correction, donnée par les formules :

$$R_x = R_e \left(1 + 2 \frac{X_e}{X_a} \right)$$

$$X_x = X_e + \frac{X_e^2 - R_e^2}{X_a}$$

Remarque - Si l'on ne modifie pas de façon sensible la position du câble en introduisant la cellule, la self du câble s'élimine entre les deux équilibres. Mais quand la valeur de l'impédance inconnue est faible et comparable à l'impédance selfique du câble, la capacité au sol est répartie le long du câble et il faut corriger la valeur X_x obtenue en lui retranchant $L\omega$.

Des mesures de R_x et X_x on déduit la tangente de l'angle de pertes et la capacité parallèle :

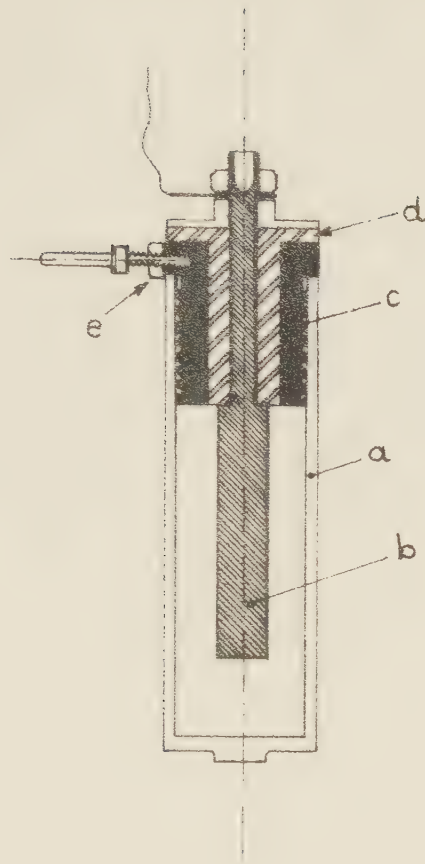
$$\operatorname{tg} \delta = \frac{R}{X} \quad C_p = \frac{1}{X\omega(1 + \operatorname{tg}^2 \delta)}$$

Nous rappelons que ces quantités sont liées directement à la constante diélectrique complexe de la solution étudiée par les relations :

$$\epsilon_r' = K C_p \quad \operatorname{tg} \delta = \frac{\epsilon_r''}{\epsilon_r'}$$

II - RESULTATS RELATIFS A DES SOLUTIONS DE BASES DANS L'EAU

Dans cette étude, la cellule est placée dans une enceinte contenant de l'eau à 25°C. Avec la cellule utilisée, pour l'eau et les solutions de bases considérées, la valeur de R_x n'est dans la gamme de lecture directe du pont qu'à partir de 300 KHz. Nous avons étudié l'évolution de l'impédance $Z_x = R_x + j X_x$ quand la fréquence varie de 300 KHz à 4 MHz.



CELLULE A LIQUIDES

figure 23

L'eau utilisée dans la préparation des solutions présente une capacité C_{po} constante dans la gamme de fréquences étudiées. Les pertes de l'eau sont dues essentiellement à la conductibilité ionique du liquide. Nous avons représenté sur la courbe (a) de la figure 24 l'inverse du produit $C_{po} \cdot \text{tg} \delta_o$ en fonction de la fréquence. On obtient bien une proportionnalité : $\frac{1}{C_{po} \cdot \text{tg} \delta_o} = k.f$, qui correspond à une conductivité σ liée à ϵ'' par la relation :

$$\sigma = \omega \epsilon''$$

ou

$$\sigma = K C_{po} \text{tg} \delta_o \omega$$

Cette eau n'était pas exempte d'ions.

Une solution de purine à 3,14 g/l conduit à une valeur un peu plus élevée de C_p , mais constante quand la fréquence varie. L'augmentation de la constante diélectrique par rapport à l'eau est : $\frac{C_p - C_{po}}{C_{po}} = 9,2 \text{ p.100}$. Comme le montre la droite (b) de la figure 24, les pertes de cette solution étaient très voisines de celles de l'eau ; elles sont dues uniquement à la conductibilité.

Solutions de bases pyrimidiques

La constante diélectrique d'une solution de thymine à 3 g/l était constante dans la gamme de fréquences considérée, et un peu supérieure à celle de l'eau : $\frac{C_p - C_{po}}{C_{po}} = 4,3 \text{ p.100}$. Les pertes, représentées par la droite (c) de la figure 24, étaient très légèrement inférieures à celles de l'eau.

Pour une solution d'uracile à 2,5 g/l, la conductibilité ionique était très supérieure à celle de l'eau et de la thymine [courbe (d) - figure 24]. Au contraire une solution de cytosine à 5,4 g/l présentait une valeur de ϵ'' nettement inférieure à celle de l'eau et des autres bases pyrimidiques [courbe (e) - figure 24]. La constante diélectrique des solutions d'uracile et de cytosine était très proche de celle de l'eau, et, comme elle, constante quand la fréquence varie.

Cette étude limitée de solutions de bases dans l'eau n'a mis en évidence aucun phénomène diélectrique remarquable. C'est pourquoi elle n'a pas été développée davantage.

Mais, dans les mêmes conditions, une solution de thiamine (vitamine B₁) présente d'importants écarts par rapport à l'eau ; ainsi à 1 MHz pour une solution à 1 g/l, $\text{tg}\delta$ est de l'ordre de 45 $\text{tg}\delta_0$. Aussi nous avons approfondi l'étude de ces solutions.

III - ETUDE DE SOLUTIONS DE THIAMINE DANS L'EAU

1) Variations en H. F. en fonction de la fréquence

Pour des concentrations inférieures à 1 g/l, les valeurs de R_x et X_x peuvent être lues directement dans toute la gamme de fréquence du pont. On distingue deux parties sur la courbe représentant C_p en fonction de la fréquence (figure 25) : une diminution rapide de C_p , c'est-à-dire de ϵ' , en dessous de 500 KHz puis un palier au-delà de 1 MHz. On voit aussi que C_p augmente avec la concentration aux fréquences modérées ; la variation est inversée aux fréquences élevées. Les pertes sont très importantes et varient rapidement avec la fréquence ; elles sont dues essentiellement à la conductibilité ionique de la solution comme le montrent les courbes de la figure 27, traduisant la proportionnalité de $\frac{1}{C_p \text{tg}\delta}$ à la fréquence. En première approximation, $C_p \cdot \text{tg}\delta$ est proportionnel à la concentration, ce qui est normal, la concentration en ions variant de même.

2) Variations en B. F. en fonction de la fréquence

Afin de compléter la courbe (ϵ' , f) vers les basses fréquences, nous avons étudié à 25°C les solutions de thiamine de 1 KHz à 10 KHz

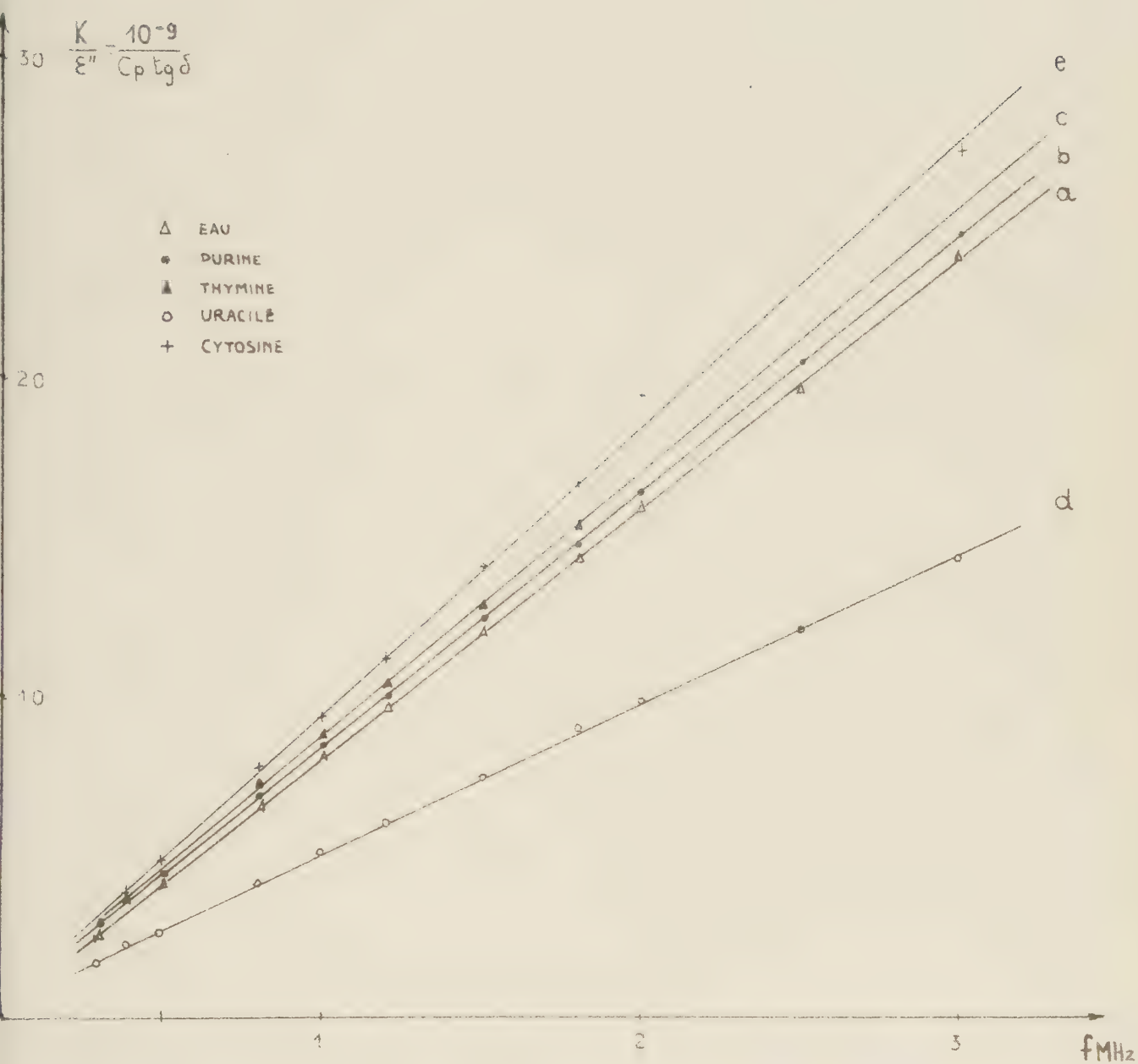
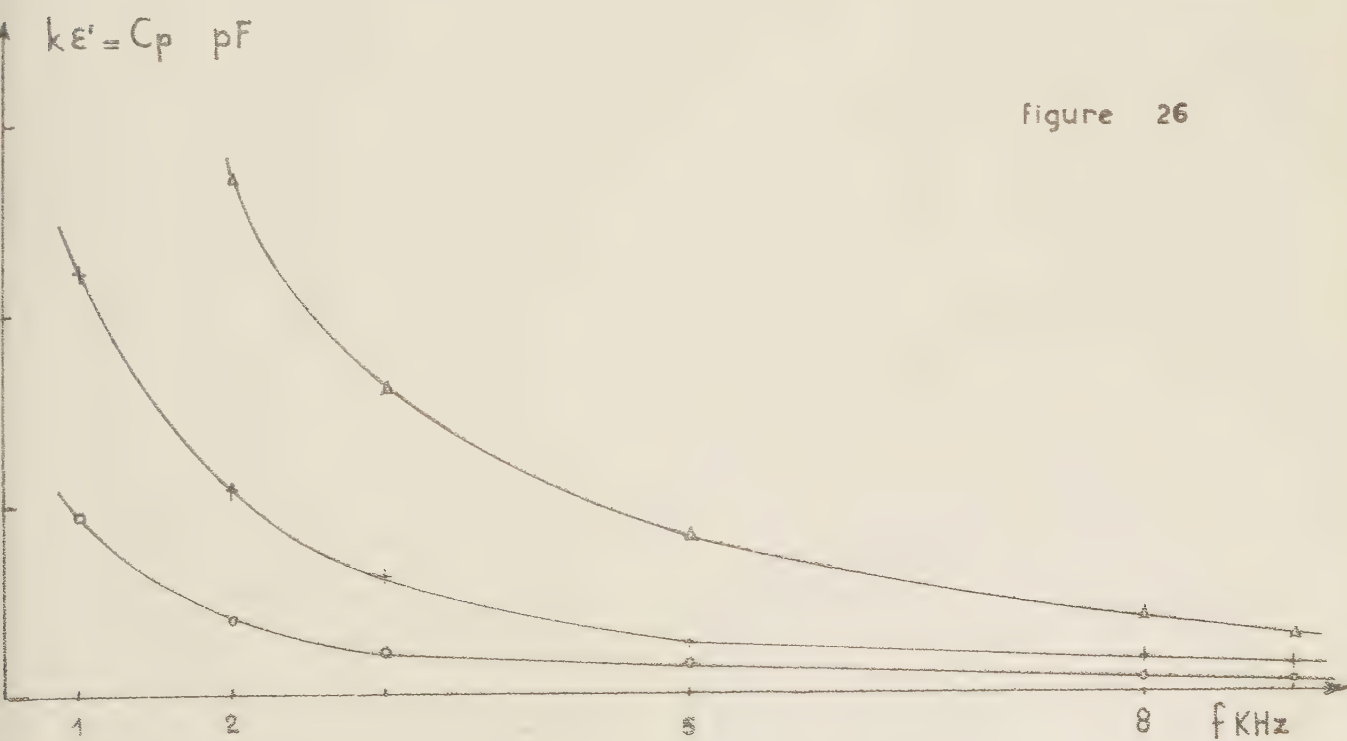
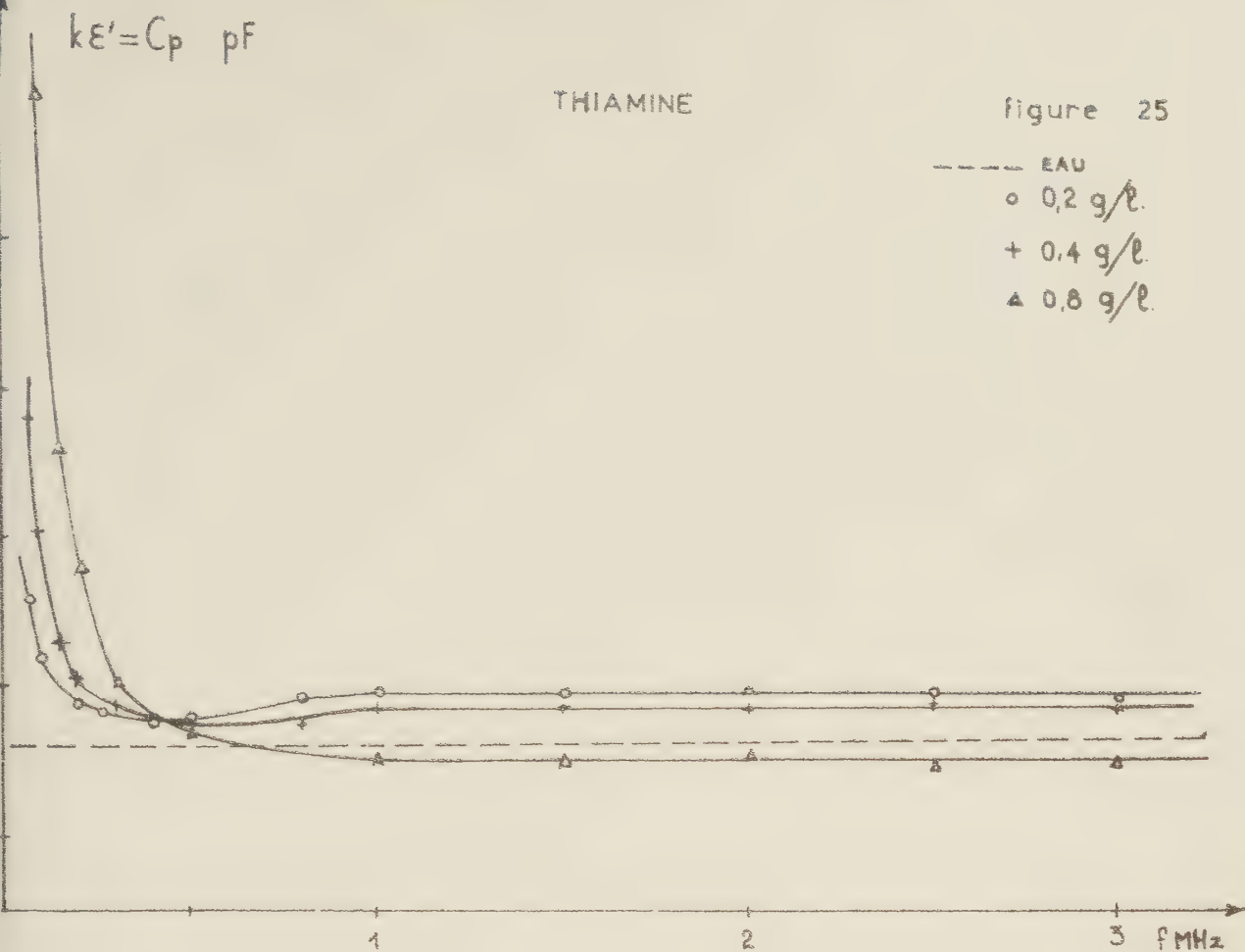


Figure . 24 étude comparative des pertes de l'eau et des solutions de bases



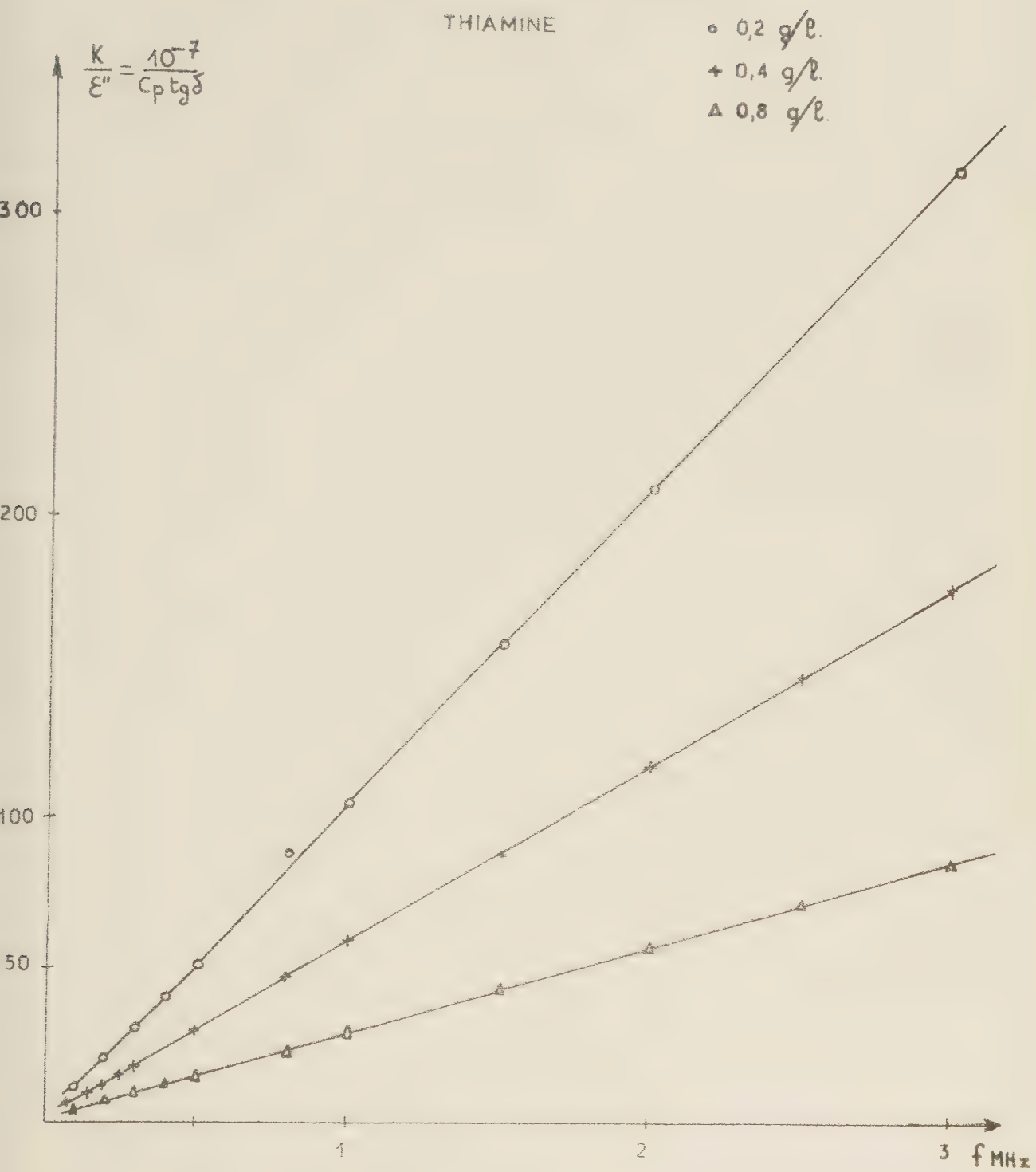


figure 27.

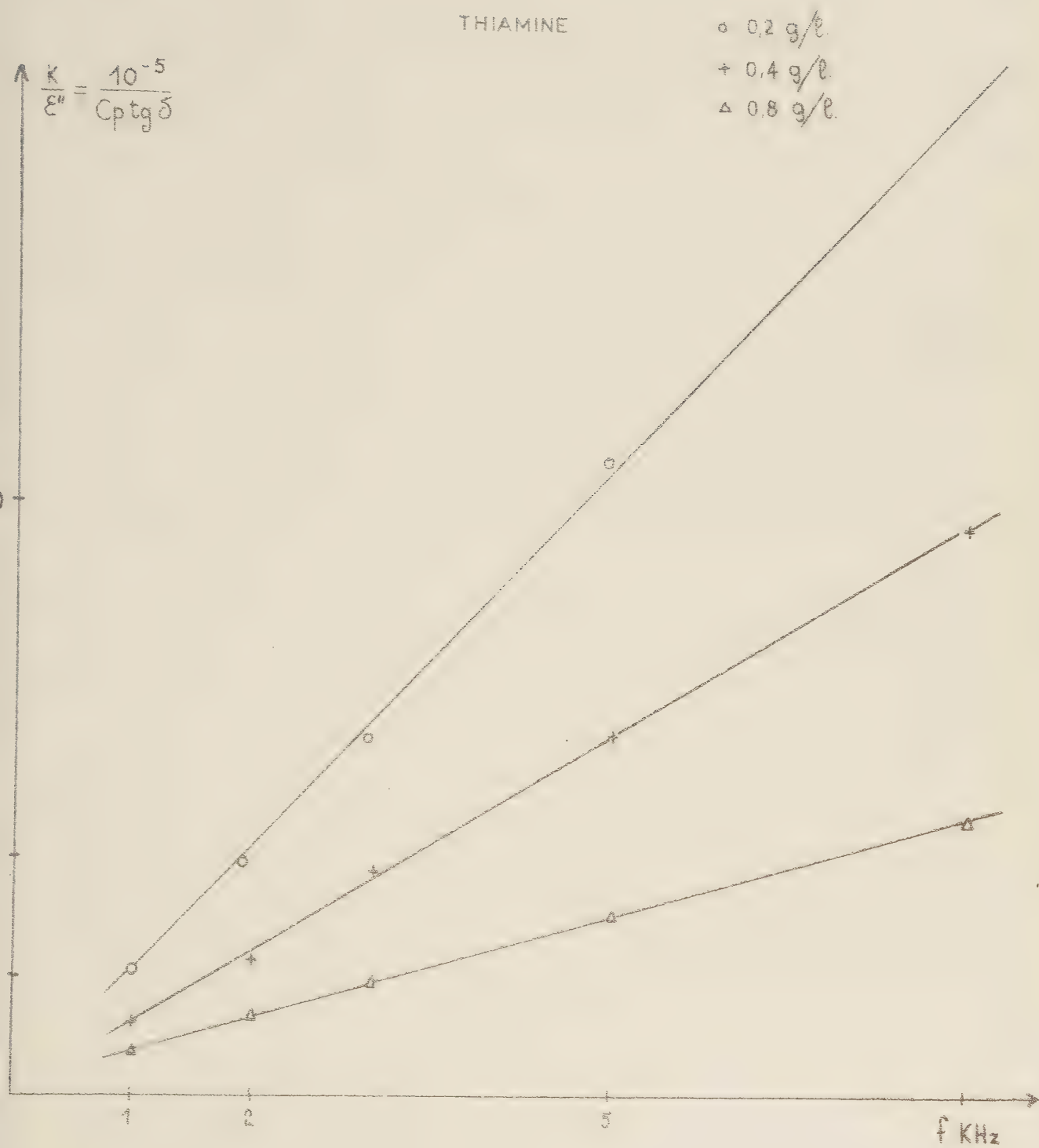


figure 28

grâce au pont General Radio type 1608 A. Nous avons utilisé la même cellule de mesures qu'en haute fréquence. Pour les valeurs d'impédances considérées, le pont donne par affichage direct la conductance G de la capacité, quelle que soit la fréquence, et l'inverse de la tangente de l'angle de pertes $Q = \frac{1}{\operatorname{tg} \delta}$ à 1 KHz ; à une fréquence différente de 1 KHz, la valeur lue de Q doit être multipliée par la fréquence de travail exprimée en KHz.

A partir des grandeurs mesurées, on obtient C_p et $\operatorname{tg} \delta$ par les relations suivantes :

$$C_p = \frac{Q \cdot G}{\omega} = K \cdot \epsilon' \qquad \operatorname{tg} \delta = \frac{1}{Q} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

On a obtenu une très forte diminution de C_p quand la fréquence augmente ; pour la solution à 0,8 g/l par exemple, on passe d'environ 300.000 pF à 1 KHz, à 250 pF à 1 MHz. Plus la concentration est élevée, plus la capacité est élevée (figure 26). En basse fréquence, les droites $(\frac{1}{C_p \operatorname{tg} \delta}, f)$ de la figure 28 prolongent celles de la figure 27.

3) Variations en fonction de la

température en H.F.

Cette étude a porté sur une solution à 0,4 g/l. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 29 et 30. On voit que ϵ' diminue quand la température augmente ; il semble que l'on tende vers un palier. Les courbes $(\frac{K}{\epsilon''}, T)$ traduisent la variation normale de la conductibilité avec la température. Enfin les figures 31 et 32 représentent les variations de ϵ' et $\frac{1}{\epsilon''}$ en fonction de la fréquence à 58°C. Le comportement est le même qu'à 25°C, mais le palier est décalé du côté des hautes fréquences.

IV - ESSAI D'INTERPRETATION

Les solutions de thiamine dans l'eau présentent une conductibilité importante ; aussi les pertes purement diélectriques sont tota-

lement masquées par les pertes de conductibilité ionique dans toute la gamme de mesures. Le comportement de ϵ'' est alors facilement expliqué.

La décroissance de ϵ' quand la fréquence augmente, suivie d'une saturation vers les hautes fréquences, doit correspondre à une relaxation dipolaire. Mais le temps de relaxation obtenu est trop faible pour provenir de la rotation de la molécule (on n'observe d'ailleurs pas de palier aux basses fréquences). De plus les valeurs atteintes par ϵ' sont beaucoup trop élevées et la gamme de fréquences où se produisent d'importantes variations de C_p est trop étendue. Il faut faire intervenir un mécanisme de création et de déplacement de dipôles très différent.

La thiamine étant un polyélectrolyte, on peut admettre que divers sites moléculaires sont susceptibles de retenir plus ou moins des ions du bain. Ceux-ci seraient très mobiles, en particulier sous l'action d'un champ électrique, d'où l'obtention de moments dipolaires instantanés très élevés. Il se produirait des sauts de ces charges d'une position à une autre avec une distribution de temps de relaxation. Cet effet s'intensifie évidemment quand on augmente la concentration, ce qui explique l'augmentation de ϵ' avec celle-ci aux fréquences modérées. Il est normal qu'aux fréquences élevées la variation soit inversée. En effet, l'inertie des mouvements ioniques limite alors leurs déplacements et les phénomènes usuels deviennent prépondérants. Ils comprennent :

- 1) l'orientation des molécules de thiamine, certainement très réduite par l'effet d'écran dû aux charges du bain qui neutralisent les sites chargés des molécules.

- 2) le blocage partiel de l'orientation des molécules du solvant par les charges des ions créés en présence de la thiamine.

Cette dernière influence est vraisemblablement prépondérante et ϵ' diminue quand la concentration augmente. Pour une concentration de 0,8 g/l, la constante diélectrique de la solution est effectivement légèrement inférieure à celle de l'eau ; pour des concentrations plus faibles (0,2 et 0,4 g/l) elle est un peu supérieure.

figure 29

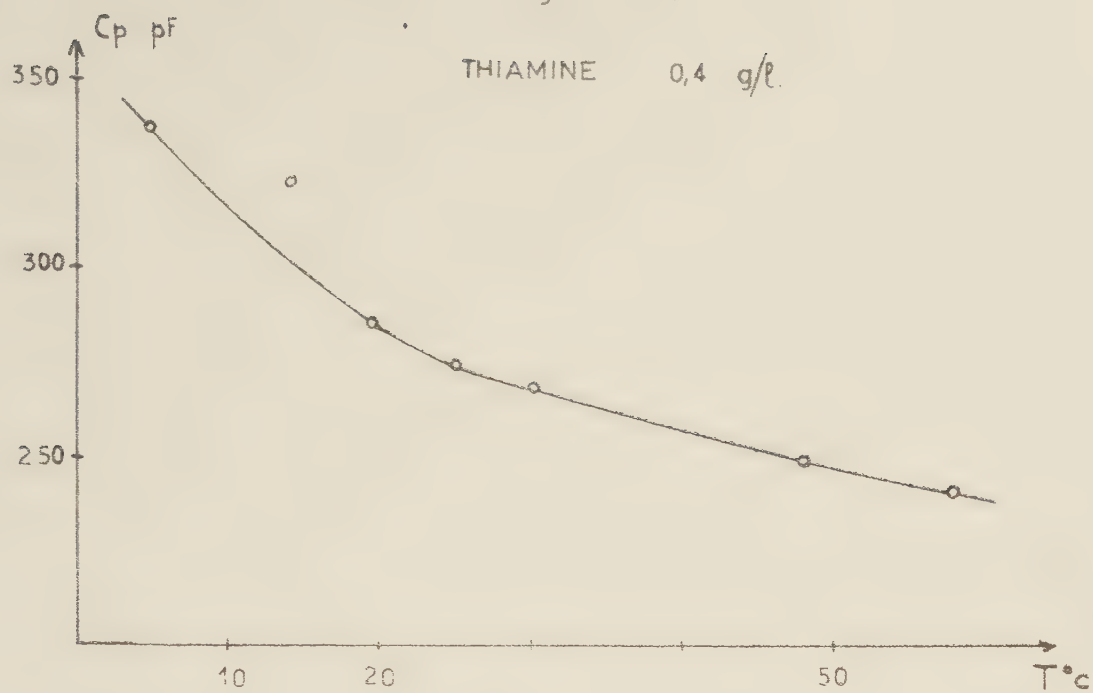
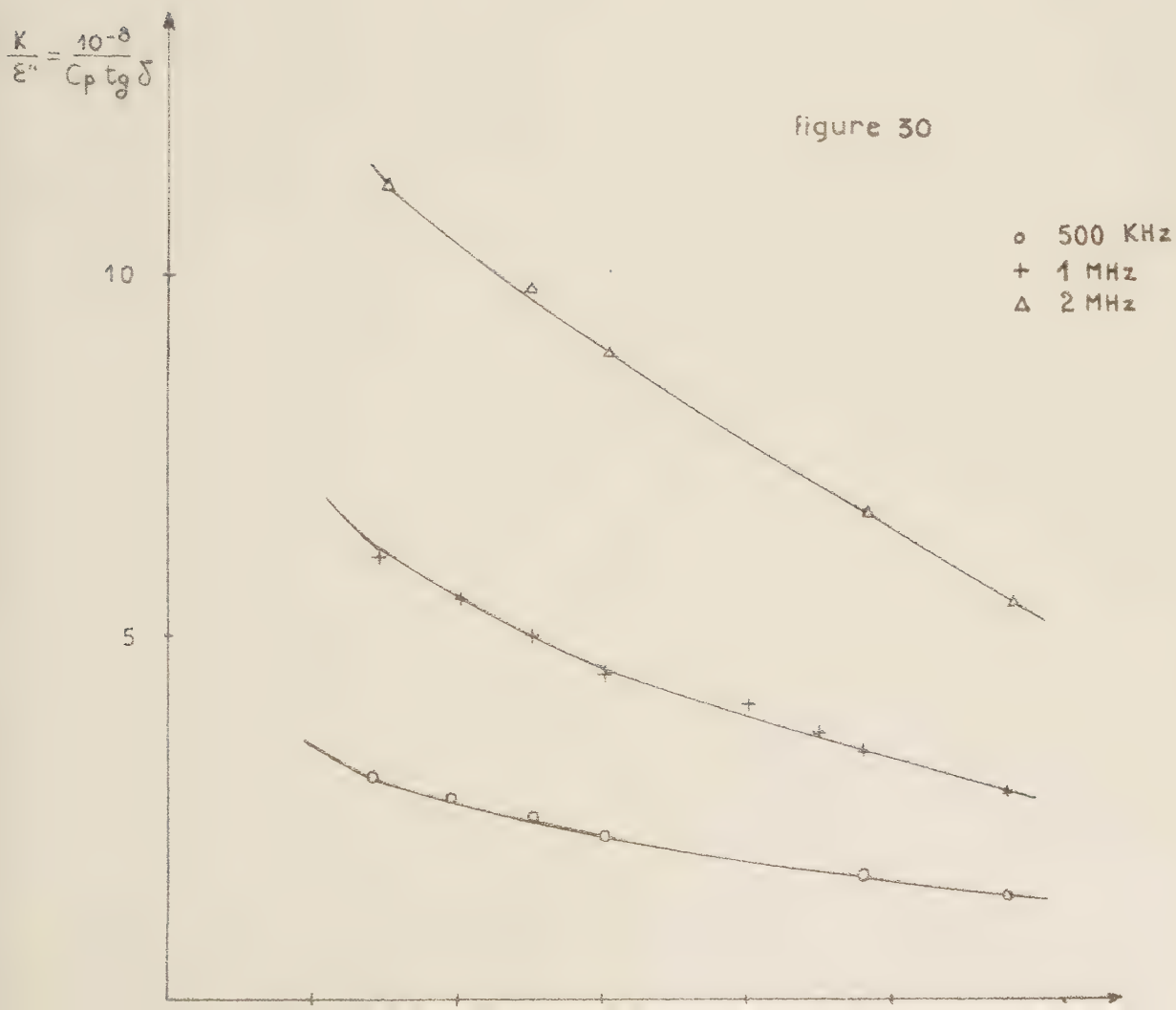


figure 30



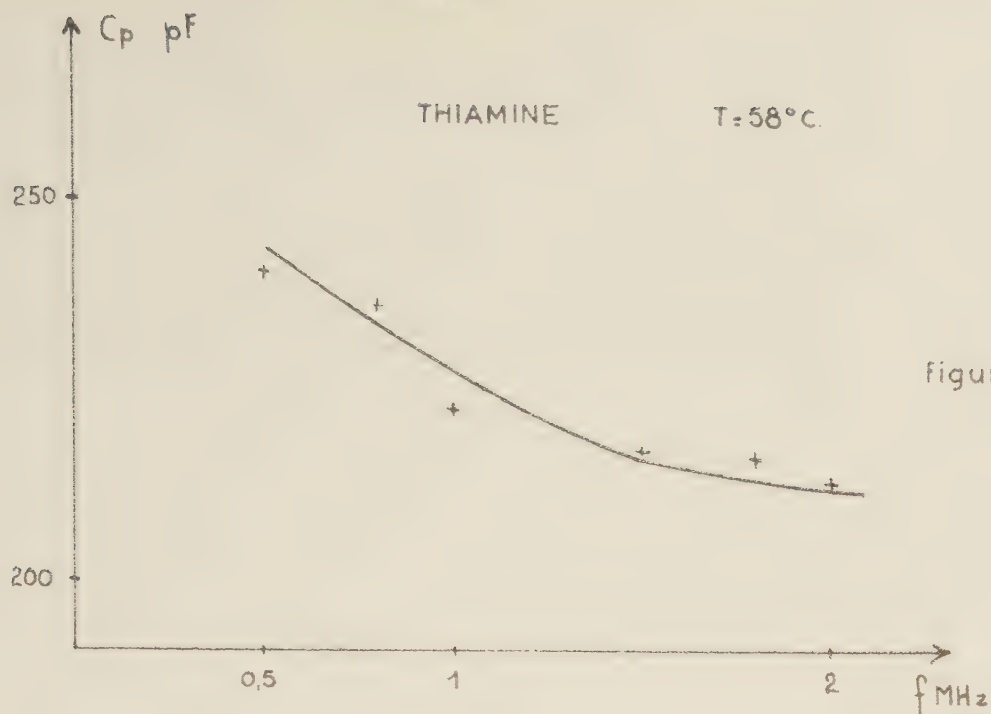


figure 31

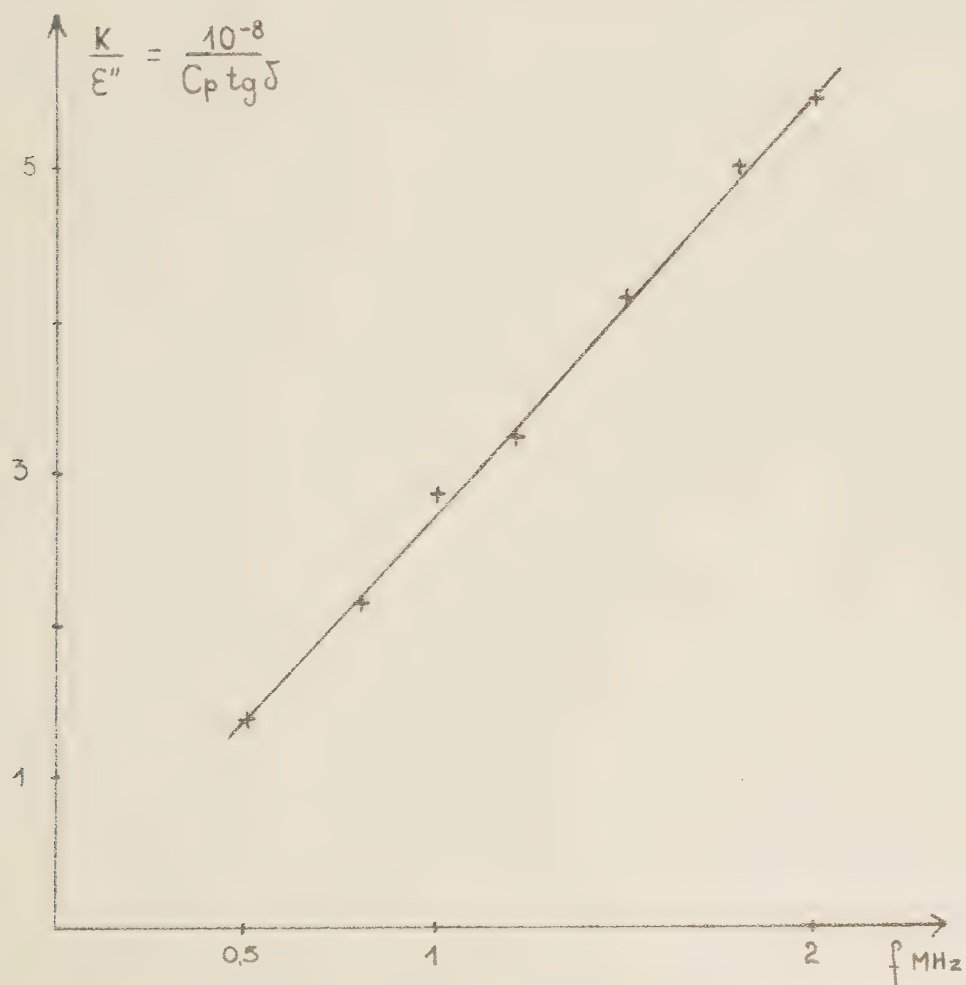


figure 32.

La diminution de ϵ' quand la température s'élève est en accord avec le schéma précédent. Quel que soit le mécanisme de formation des dipôles, l'élévation de la température va à l'encontre de la polarisation. Le fait qu'à 58° le palier de ϵ' en fonction de la fréquence ne s'amorce que pour des valeurs plus élevées de f est également logique pour des phénomènes dipolaires. L'effet de la température doit s'atténuer quand on augmente la fréquence puisque la polarisation diminue.



C O N C L U S I O N

Dans la première partie de ce travail, nous avons déterminé les polarisations molaires des constituants des acides nucléiques (bases et nucléosides). Pour les bases, la constante diélectrique ne varie en général pas sensiblement quand la fréquence ou la température varient. La polarisation est alors essentiellement électronique. Toutefois, nous avons mis en évidence d'autres contributions à la polarisation totale ; en particulier l'intervention des liaisons hydrogène a été soulignée. Pour les nucléosides, les contributions non électroniques peuvent être importantes ; il en est ainsi pour la désoxycytidine, la désoxyguanosine et surtout pour la guanosine. Les variations en fonction de la température et de la fréquence sont alors nettes ; on a pu les interpréter par des mécanismes dipolaires. Des mesures plus précises de ϵ'' permettraient de compléter ces interprétations.

Dans une seconde partie, nous avons étudié quelques solutions de bases et de thiamine dans l'eau. Le comportement de la thiamine est intéressant par les anomalies observées. On a pu expliquer l'obtention de constantes diélectriques élevées, ainsi que l'influence de la température et de la fréquence, par l'intervention de moments dipolaires liés à des déplacements d'ions.



BIBLIOGRAPHIE

- (1) I.Jungner, Acta Physiol. Scand., 20, Sup.69, 1950, 3
- (2) M.Hanss, R.Viovy et C.Sadron, C. R. Ac. Sc., 256, 1963, 4510
- (3) G.Mesnard et D.Vasilescu, Annales de l'Université de Lyon,
fascicule XIV (Section Sciences), 1964
- (4) D.Vasilescu, Thèse Lyon, 1964
- (5) G.Mesnard et D.Vasilescu, C. R. Ac. Sc., 257, 1963, 4177
- (6) H.Berthod et A.Pullman, C. R. Ac. Sc., 257, 1963, 2738
- (7) G.S.Parry, Acta Cryst., 7, 1954, 313
- (8) S.Furberg, Acta Cryst., 3, 1950, 329
- (9) J.Le Bot, Thèse Paris, 1954
- (10) A.Von Hippel, Dielectrics and applications, traduit par M.Sauzade,
Dunod, Paris, 1961
- (11) J.Fousek, Czechosl. Journ. Phys., 8, 1958, 732
- (12) H.K.Ruppersberg, Annales Universitatis Saraviensis Scientia, 1954, 305
- (13) H.Lueg et H.K.Ruppersberg, A. E. U., 9, 1955, 534
- (14) A.Globus, Journal de Physique, Sup.n°6, t.22, 1961
- (15) T.Kahan, Les cavités électromagnétiques et leurs applications en
radiophysique, Mém. Sc. Phys., fasc.60, 1956
- (16) B.Kvasil, Slaboproudy Obz., 16, 1955, 227
- (17) J.O.Artman et P.E.Tannenwald, J. A. P., 26, 1955, 1124
- (18) G.Delbos, Thèse 3ème cycle, Bordeaux, 1963
- (19) J.C.Lestrade, Rev. Gen. Elec., 70-2, 1961, 99
- (20) J.Fousek, Czechosl. Journ. Phys., 9, 1959, 172
- (21) C.G.Montgomery, Principles of microwave circuits, Mc Graw-Hill,
New-York, 1948
- (22) S.Roberts et A.Von Hippel, J. A. P., 17, 1946, 610
- (23) J.Lissayou, Journal de Physique, t.24 n°5, 1963, 351
- (24) Mandel et Marco, Physica, mars 1964, 597
- (25) C.J.F.Böttcher, Theory of electric polarisation, Elsevier,
Amsterdam, 1952
- (26) G.Mesnard et D.Vasilescu, C. R. Ac. Sc., 258, 1964, 3373

- (27) G.Mesnard et D.Vasilescu, C. R. Ac. Sc., 259, 1964, 1451
- (28) C.P.Smyth, Dielectric behavior and structure, Mc Graw-Hill,
New-York, 1955, ch.XIV
- (29) Warrick, J. Am. Soc., 68, 1949, 2455
- (30) Iball et Wilson, Nature, n°4886, 1963, 1193
- (31) A.Rich, Rev. Mod. Phys., 31, 1959, 191
- (32) L.Pauling et R.B.Corey, Arch. Bioch. Biophys., 65, 1956, 164
- (33) Iball, Morgan et Wilson, Nature, n°4894, 1963, 689
- (34) H.Akao et Sasaki, J.Chem. Phys., 23, 1955, 2210
- (35) P.Boyer, C. R. Ac. Sc., 254, 1962, 4153

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	1
 <u>PREMIERE PARTIE : ETUDE DE POUDRES COMPRIMEES</u>	
CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES MESURES	17
1) Mesure de la constante diélectrique en basse fréquence	19
2) Méthodes appliquées en hyperfréquences pour la détermination de la constante diélectrique	22
CHAPITRE II : MESURES A L'ADMITTANCEMETRE	25
1) Principe de la méthode utilisée	27
2) L'admittancemètre	29
3) L'appareillage	34
4) Techniques de mesures - Précision	40
CHAPITRE III : METHODE DE CAVITE RESONNANTE A 10.000 MHz	49
1) Introduction - Définitions	51
2) Théorie de la petite perturbation	51
3) Cavité rectangulaire - Mode H_{01q}	54
4) Caractéristiques d'une cavité à la réso- nance	58
5) Appareillage	63
6) Techniques de mesures - Précision	69
CHAPITRE IV : METHODE DU GUIDE COURT-CIRCUITE A 30.000 MHz ...	75
1) Méthode du court-circuit	77
2) L'appareillage	80
3) Technique de mesure - Précision	82

CHAPITRE V	: RESULTATS EXPERIMENTAUX	89
	1) Introduction	91
	2) Résultats expérimentaux concernant les bases	93
	3) Résultats expérimentaux concernant les nucléosides	98
	4) Observations complémentaires	104
CHAPITRE VI	: ESSAI D'INTERPRETATION	105
	1) Généralités	106
	2) Les bases	108
	3) Les nucléosides	111
 <u>DEUXIEME PARTIE : ETUDE DE SOLUTIONS DANS L'EAU</u>		
CHAPITRE VII	: ESSAI DE LA METHODE D'ABSORPTION TOTALE	115
	1) Principe de la méthode	117
	2) Appareillage et mesures effectuées à 10.000 MHz	119
CHAPITRE VIII	: MESURES EN HAUTE FREQUENCE	123
	1) Dispositif d'étude	125
	2) Résultats relatifs à des solutions de bases dans l'eau	126
	3) Etude de solution de thiamine dans l'eau	130
	4) Essai d'interprétation	139
CONCLUSION		147
BIBLIOGRAPHIE		149

Vu :

Les Membres du Jury,

MM. G. MESNARD

R. UZAN

G. ASCH

Vu et approuvé

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer :

LYON, le 23 mars 1965

Le Recteur,

Président du Conseil de l'Université

P. LOUIS

